

UNIVERSITE DU QUEBEC

THESE PRESENTEE A
UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN BIOPHYSIQUE

PAR
AMANE OUERIAGLI

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES
À BASE DE FILMS DE CHLOROPHYLLE *a* MICROCRISTALLINE À L'AIDE DE
LA CARACTÉRISTIQUE COURANT-TENSION (I-V)

JANVIER 1993

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

À la mémoire de ma femme

À ma mère et à mon père qui m'ont
donné de leur meilleur

À mes enfants Mehdi et Zaïna qui ont
attendu mon retour au pays avec patience

À mes frères et soeurs

À mes neveux et nièces

À tous les membres des familles Oueriagli et Chraïbi
pour leur soutien durant tous les moments difficiles

À tous ceux qui me sont chers.

RESUME

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électriques des cellules photovoltaïques de type sandwich à base de film de chlorophylle *a* (Chl *a*) microcristalline. L'analyse de la caractéristique courant-tension (I-V) à l'obscurité et à température ambiante des cellules Al/Chl *a*/Ag permet d'évaluer les paramètres électriques tels que le facteur d'idéalité (n), la résistance série (R_s), la résistance de shunt (R_{sh}) et le courant de saturation (I_{sat}). En outre, cette analyse permet de déterminer les mécanismes de conduction qui régissent ces cellules. Nous avons montré que la présence des résistances R_s et R_{sh} affecte considérablement les courbes I-V. Toutefois, il est très important de supprimer leurs effets afin d'en faire une analyse correcte. Nous avons constaté que ce type de cellules présente un signal à l'obscurité (une tension V_{obs} et un courant I_{obs}) qui évolue en fonction du temps. Nous avons montré, par une étude de l'évolution de la caractéristique I-V en fonction du temps, que le signal à l'obscurité est dû d'une part, à la présence de la couche d'oxyde formée sur l'électrode d'aluminium et d'autre part, au volume du film de Chl *a* qui interagit avec l'oxygène atmosphérique.

Dans l'intervalle de tension compris entre 0.5 et 1 volt, les résultats expérimentaux suggèrent que le mécanisme de conduction soit régi par l'équation de Shockley modifiée. Nous avons développé une méthode d'analyse graphique de la courbe I-V qui nous a permis de déterminer

les paramètres caractéristiques des cellules organiques, soit $n=1.79$, $R_s=2.73 \times 10^4 \Omega$, $R_{sh}=1.76 \times 10^9 \Omega$ et $I_{sat}=3.79 \times 10^{-15} A$.

Pour les tensions élevées comprises entre 1 et 2 volts, le courant est limité par la charge d'espace en présence d'une distribution exponentielle ou gaussienne de pièges. La densité de pièges obtenue est de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} . Nous avons confirmé ce résultat par une étude reliée à la variation de la température comme paramètre expérimental. Toutefois, il ne nous a pas été possible de préciser la nature de la distribution des pièges.

Pour les faibles tensions, le mécanisme de conduction est dominé par l'effet Schottky à travers la barrière de la couche d'oxyde. Cette barrière énergétique a été calculée et elle est de l'ordre de 1.18 eV. Afin de justifier ce mécanisme de conduction, nous avons entrepris l'étude de l'effet de la température. De plus, nous avons confirmé ce mécanisme par la substitution de l'électrode d'aluminium par celle de sulfure de cadmium (CdS). L'étude de la réponse électrique en fonction de la température révèle que le film de Chl a subi un changement de structure et présente une conduction anormale pour les températures inférieures à 0°C .

Signalons que notre approche originale de l'analyse de la caractéristique I-V a fait l'objet d'un article publié dans le périodique "Journal of Applied Physics". Par ailleurs, l'effet de l'oxygène

atmosphérique ainsi que celui de la température sur le comportement électrique font l'objet de publications en cours de rédaction.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de photoconduction du Centre de recherche en photobiophysique, CRP, à l'Université du Québec à Trois-Rivières, sous la direction de monsieur R.M. Leblanc, professeur au département de chimie-biologie et directeur fondateur du Centre de recherche en photobiophysique; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir dirigé et soutenu tout au long de ce travail.

Je tiens à adresser mes remerciements à monsieur Surat Hotchandani, pour tous ses judicieux conseils et son aide durant la réalisation de ce projet de recherche.

Durant mon séjour au CRP j'ai été aidé par G. Munger, A. Tessier A. Paquette, D. Pronovost, D. Toupin J. Couture, auxquels j'adresse mes sincères remerciements.

Que mes camarades du groupe de recherche en photoconduction, H. Kassi, C. Nasr, S. Boussaâd, T. Taleb, J. Ségui, S. Nsengiyumva, ainsi que tous mes camarades de maîtrise et de doctorat en particulier mes compatriotes F. Lahjomri, A. Tazi, A. Es-souni, S. Messaoudi, D. Bedja, L. Dziri, S. Elouatik, A. Menikh, sans oublier mes camarades de bureau H. Bourque, J.P. Drolet et J. Gallant , trouvent ici ma reconnaissance pour leur cordiale aide et leur sympathique convivialité.

Enfin j'adresse mes remerciements à la communauté musulmane de la Mauricie pour leur soutien et leur accueil chaleureux durant mon séjour à Trois-Rivières.

TABLE DES MATIERES

	Page
RESUME.....	iii
REMERCIEMENTS.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
LISTE DE FIGURES.....	xiii
LISTE DES ABREVIATIONS.....	xxii
CHAPITRES	
I. INTRODUCTION.....	1
II. THEORIE.....	11
A. Rappels et définitions.....	11
a. Effet photovoltaïque.....	11
b. Cellules photovoltaïques.....	15
1. Contact rectifiant.....	16
2. Contact ohmique.....	18
3. Paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque.....	23
i. Facteur d'idéalité.....	23
ii. Résistance série.....	24
iii. Résistance parallèle ou de "shunt".....	24
iv. Courant de saturation.....	24
c. Caractérisation électrique d'une cellule photovoltaïque.....	25

1.	A l'obscurité.....	25
2.	En présence de lumière.....	26
B.	Mécanismes de conduction.....	33
a.	Effet Schottky	35
b.	Effet Poole-Frenkel	40
c.	Effet tunnel.....	44
d.	Courant limité par la charge d'espace (CLCE).....	49
1.	Matériaux sans piège (cas idéal).....	50
2.	Pièges répartis sur des niveaux discrets.....	52
i.	Piège peu profond.....	52
ii.	Piège profond.....	55
3.	Distribution exponentielle de pièges.....	57
4.	Distribution gaussienne de pièges.....	61
i.	Piège peu profond.....	61
ii.	Piège profond.....	62
III.	MATERIEL ET METHODES.....	63
A.	Matériaux.....	63
B.	Préparation des cellules photovoltaïques.....	63
C.	Système de mesure.....	66
IV.	RESULTATS ET DISCUSSION.....	70
A.	Analyse de la réponse électrique en absence de la lumière.....	70

a.	Analyse numérique de la courbe I-V.....	73
1.	Influence des paramètres I_{sat} , n , R_s et R_{sh} sur la caractéristique I-V.....	73
i.	Facteur d'idéalité, n	79
ii.	Résistance série, R_s	79
iii.	Résistance de shunt, R_{sh}	82
iv.	Courant de saturation, I_{sat}	82
2.	Détermination graphique des paramètres n , R_s , R_{sh} et I_{sat}	85
i.	Evaluation des paramètres R_s et R_{sh}	86
ii.	Evaluation des paramètres n et I_{sat}	88
b.	Analyse des courbes expérimentales I-V.....	95
1.	Détermination des paramètres électriques.....	95
i.	Cellule du type Al/Chl <i>a</i> /Ag.....	95
ii.	Cellule du type CdS/Chl <i>a</i> /Ag.....	99
2.	Mécanisme de conduction.....	103
i.	Cellule de type Al/Chl <i>a</i> /Ag.....	103
ii.	Cellules de type CdS/Chl <i>a</i> /Ag.....	120
3.	Signal à l'obscurité et problèmes connexes.....	121
i.	Signal à l'obscurité.....	121
ii.	Effet de vieillissement.....	130
B.	Analyse de la réponse électrique en présence de la lumière.....	135

C. Étude de la réponse électrique en fonction de la température.....	147
a. Faibles tensions.....	152
1. Caractéristique I-V en fonction de la température.....	152
2. Caractéristique I-T en fonction de la tension.....	156
b. Tension élevée.....	167
1. Caractéristique I-V en fonction de la température.....	167
2. Caractéristique I-T en fonction de la tension.....	171
V. CONCLUSION.....	174
REFERENCES.....	180

LISTE DES TABLEAUX

	Page
1. Expressions de la pente et de l'abscisse à l'origine.....	59
2. Valeurs des paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque déterminées graphiquement.....	93
3. Paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque de type Al/Chl <i>a</i> /Ag en fonction du temps.....	132
4. Valeurs des paramètres électriques en absence et en présence de lumière pour une cellule photovoltaïque de type Al/Chl <i>a</i> /Ag.....	140
5. Variation des paramètres électriques en fonction de la température. (a) Cellule 1 et (b) cellule 2.....	151
6. Valeurs de $\ln \alpha_s$, β_s et de l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium. (a) Cellule 1 et (b) cellule 2.....	155
7. Valeurs des grandeurs H_a , T_c , γ et I pour différentes températures.....	168

LISTE DES FIGURES

	Page
1. Diagramme énergétique des électrons à l'équilibre. Contact M-S(p) avec $e\phi_m < e\phi_s$	17
2. Diagramme énergétique des électrons hors d'équilibre. Contact M-S(p) avec $e\phi_m < e\phi_s$	19
3. Diagramme énergétique des électrons hors d'équilibre. Contact ohmique.....	21
4. Cellule photovoltaïque à l'équilibre.....	22
5. (a) Circuit électrique et (b) caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque idéale.....	27
6. (a) Circuit électrique et (b) caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque réelle.....	28
7. Représentation semi-logarithmique (1) et logarithmique (2) de la caractéristique I-V.....	29
8. Cellule photovoltaïque réelle illuminée : (a) circuit équivalent et (b) caractéristique I-V.....	31

9. Caractéristique $I_{\text{phot}}-V_{\text{phot}}$ d'une cellule photovoltaïque.....	32
10. Energie potentielle des électrons en présence du champ électrique. Effet Schottky.....	38
11. Energie potentielle des électrons en présence du champ électrique. Effet Poole-Frenkel.....	41
12. Fonction d'onde étendue sur toute la structure tunnel.....	45
13. Schéma d'une diode à vide.....	51
14. Représentation logarithmique de I en fonction de V . Pièges peu profonds.....	56
15. Représentation logarithmique de I en fonction de V . Pièges profonds.....	58
16. Représentation logarithmique de I en fonction de $1/T$	60
17. Spectre d'absorption de la chlorophylle a dans une solution d'iso-octane.....	65

18. Architecture d'une cellule photovoltaïque. (a) Al/Chl <i>a</i> /Ag et (b) CdS/Chl <i>a</i> /Ag.....	67
19. Système de mesure pour les courbes I-V en fonction de la température.....	68
20. Caractéristiques I-V des cellules photovoltaïques.....	71
21. (a) Représentations semi-logarithmique et logarithmique du courant I en fonction de la tension V d'une cellule de type Al/Chl <i>a</i> /Ag.....	74
21. (b) Représentations semi-logarithmique et logarithmique du courant I en fonction de la tension V d'une cellule de type CdS/Chl <i>a</i> /Ag.....	75
22. Caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque réelle calculée par la méthode de Newton-Raphson. (a) En échelle linéaire; (b) en échelle semi-log; (c) en échelle log-log.....	77

23. Caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque idéale calculée par la méthode de Newton-Raphson. (a) En échelle linéaire; (b) en échelle semi-log; (c) en échelle log-log.....	78
24. Caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique paramétrée en n	80
25. Caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique paramétrée en R_s	81
26. Caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique paramétrée en R_{sh}	83
27. Caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique paramétrée en I_{sat}	84
28. (a) Représentation de R_o en fonction de $1/I$; (b) agrandissement de la région A (tensions élevées).....	87
29. Représentation de I-V en échelle semi-logarithmique après retrait de l'effet de R_s	90

30. Représentation de la caractéristique I-V pour les faibles tensions.....	92
31. Représentation de la caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique après retrait des effets de R_s et R_{sh}	94
32. (a) Représentation de R_o en fonction de $1/I$; (b) agrandissement de la région A. Cellule photovoltaïque de type Al/Chl a/Ag.....	96
33. Représentation de la caractéristique I-V d'une cellule de type Al/Chl a/Ag en échelle semi-logarithmique. Courbe (a): Retrait de l'effet de R_s ; Courbe (b): Retrait des effets de R_s et R_{sh}	98
34. Caractéristique I-V d'une cellule de type Al/Chl a/Ag (a) Courbe expérimentale et (b) courbe calculée.....	100
35. a) Représentation de R_o en fonction de $1/I$. (b) Agrandissement de la région A. Cellule photovoltaïque de type CdS/Chl a/Ag.....	101

36. Caractéristique I-V d'une cellule de type CdS/Chl <i>a</i> /Ag en échelle semi-logarithmique. (a) Retrait de l'effet de R_s . (b) Retrait des effets de R_s et R_{sh}	102
37. Caractéristique I-V d'une cellule de type CdS/Chl <i>a</i> /Ag. (a) Courbe calculée et (b) courbe expérimentale.....	104
38. Représentation de I_d en fonction de $V^{1/2}$ en échelle semi-logarithmique d'une cellule de type Al/Chl <i>a</i> /Ag.....	107
39. Représentation de (I_d/V) en fonction de $V^{1/2}$ en échelle semi-logarithmique d'une cellule de type Al/Chl <i>a</i> /Ag.....	110
40. Représentation de I/V^2 en fonction de $1/V$ en échelle semi-logarithmique d'une cellule de type Al/Chl <i>a</i> /Ag.....	113
41. Représentation de I/V^2 en fonction de $1/V$ en échelle semi-logarithmique (courbe calculée).....	114

42. Représentation de la courbe I-V en échelle logarithmique d'une cellule de type Al/Chl a/Ag pour les tensions élevées.....	117
43. Représentation de I_d en fonction de $V^{1/2}$ en échelle semi-logarithmique d'une cellule de type CdS/Chl a/Ag.....	122
44. Caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique d'une cellule de type Al/Chl a/Ag pour différents temps.....	131
45. La variation de la couche d'oxyde d'aluminium à l'interface Al/Al ₂ O ₃ en fonction du temps.....	133
46. Représentation du courant à l'obscurité en fonction du temps.....	136
47. (a) Spectre d'action correspondant à une illumination du côté de l'aluminium et (b) spectre d'absorption.....	138
48. Représentation de la caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique. (a) A l'obscurité et (b) sous éclaircissement.....	139

49. Représentation de I_{phot} en fonction de V_{phot}	143
50. Représentation de la courbe I_d en fonction de y en échelle semi-logarithmique.(a) Sous éclairément et (b) à l'obscurité.....	144
51. Représentation de I_d en fonction de $V^{1/2}$ en échelle semi-logarithmique. (a) Sous éclairément et (b) à l'obscurité.....	146
52. (a) Caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique pour différentes températures (cellule 1).....	149
52. (b) Caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique pour différentes températures (cellule 2).....	150
53. Représentation de I_d en fonction de $V^{1/2}$ en échelle semi-logarithmique pour différentes températures. (a) Cellule 1 et (b) cellule 2.....	154
54. Représentation de I_d/T^2 en fonction de $1/T$ en échelle semi-logarithmique pour différentes tensions. (a) Cellule 1 et (b) cellule 2.....	157

55. Variation du courant à l'obscurité en fonction du temps pour différentes températures.....	159
56. Spectre d'action pour différentes températures.....	163
57. Représentation de $\ln (I_{\text{phot}})$ en fonction de $1/T$ pour différentes longueurs d'onde.....	164
58. Représentation de $\ln (I_{\text{obs}})$ en fonction de $1/T$ pour différents temps.....	165
59. Représentation de $\ln (I_d/T^2)$ en fonction de $1/T$ pour différentes tensions.(a) Cellule 1 et (b) cellule 2.....	166
60. Représentation de I en fonction de V dans une échelle logarithmique pour les tensions élevées et pour différentes températures.....	169
61. Représentation de I en fonction de $1/T$ en échelle semi-logarithmique pour différentes tensions.....	172

LISTE DES ABREVIATIONS

A^*	: constante de Richardson
Al_2O_3	: oxyde d'aluminium
α_{PF}	: abscisse à l'origine dans le cas de l'effet Poole-Frenkel
α_s	: abscisse à l'origine dans le cas de l'effet Schottky
β_{PF}	: pente dans le cas de l'effet Poole-Frenkel
β_s	: pente dans le cas de l'effet Schottky
CdS	: sulfure de cadmium
$Chl\ a$: chlorophylle <i>a</i>
$D(E_x)$: probabilité de transmission
d	: épaisseur de la barrière d'énergie
ϵ_0	: permittivité diélectrique du vide
E	: champ électrique
E	: niveau d'énergie d'un état permis
e	: charge d'électron
ϵ	: permittivité diélectrique du matériau
E_{bm}	: maximum de la barrière d'énergie
E_c	: niveau d'énergie de la bande de conduction
E_{cmax}	: niveau d'énergie maximal de la bande de conduction
E_F	: niveau de Fermi
E_v	: niveau d'énergie de la bande de valence
E_{vmin}	: niveau d'énergie minimal de la bande de valence
E_x	: valeur propre de l'énergie suivant l'axe des x
$f_1(E)$: Fonction de Fermi dans le premier métal

$f_2(E)$: Fonction de Fermi dans le second métal
ϕ_b	: la fonction de travail
FF	: facteur de remplissage
ϕ_m	: fonction de travail du métal
ϕ_s	: fonction de travail du semi-conducteur
h	: constante de Planck
η	: efficacité de conversion
I	: courant électrique
I_{cc}	: courant de court-circuit
I_d	: courant électrique après retrait des effets de R_s et R_{sh}
I_{inc}	: intensité lumineuse incidente
$I_{ph(max)}$: maximum de photocourant
I_{ph}	: photocourant
I_{sat}	: courant de saturation
ITO	: oxyde d'indium dopé d'étain
j	: densité de courant
k	: constante de Boltzmann
K_y	: vecteur d'onde suivant l'axe des y
K_z	: vecteur d'onde suivant l'axe des z
L	: épaisseur de l'échantillon
l	: longueur du matériau
m	: masse de la charge
μ	: mobilité des porteurs de charge
N	: nombre de porteurs de charge
n	: facteur d'idéalité
N_a	: densité d'accepteurs d'électron

N_c	: densité d'état dans la bande de conduction
N_d	: densité de donneurs d'électron
N_v	: densité d'état dans la bande de valence
P_{inc}	: puissance de lumière incidente
R_s	: résistance série
R_{sh}	: résistance shunt
σ	: conductivité électrique
s	: surface du matériau
T	: température absolue en K
T_c	: température caractéristique de la formation des pièges
v	: vitesse des porteurs de charges
V_{co}	: tension à circuit ouvert
V_m	: tension appliquée sur le métal
$V_{ph(max)}$: maximum de phototension
V_{sm}	: tension appliquée sur le semi-conducteur
x	: distance entre deux charges électriques
x_{max}	: distance correspondant au maximum de la barrière d'énergie
ψ	: fonction d'onde

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'être humain par son intelligence et son savoir-faire, crée et invente selon ses nécessités afin de s'offrir une vie confortable. Il a pu même imiter la nature dans bien des domaines pour faciliter les tâches de sa vie quotidienne.

Un des domaines les plus intéressants de nos jours est l'exploitation par l'homme de toute source d'énergie pour combler ses besoins énergétiques industriels et domestiques. La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est un moyen d'accroître les ressources énergétiques particulièrement bien adaptées aux pays à fort taux d'ensoleillement. Dans la nature, et plus précisément chez les plantes vertes, l'étape première de la photosynthèse correspond à la séparation de charges suite à l'absorption de la lumière visible. Le pigment responsable de ce processus est la chlorophylle *a* (Chl *a*) qui se trouve dans le centre réactionnel du chloroplaste, siège de la photosynthèse [1].

Des travaux ont été publiés sur des films de Chl *a* dans le but de mimer l'organisation *in vivo* des pigments dans le centre réactionnel et d'étudier les mécanismes de séparation de charges ainsi que leur

transport. Plusieurs techniques peuvent être employées pour préparer des films de Chl *a*. La déposition de monocouches sur un substrat solide [2] et l'électrodéposition de la Chl *a* microcristalline [3] ont été les deux principales techniques utilisées à cet égard.

Pour étudier les propriétés électriques et photo-électriques de ces films, la méthode de photoconduction offre à travers ses différents modes d'utilisation (mode photovoltaïque, mode courant-tension, mode capacité-tension et le mode transitoire ou pulsé), une source d'informations relatives à l'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, aux mécanismes de conduction, à la barrière de potentiel, à la mobilité et au temps de transit.

Des études photovoltaïque et photo-électrique sur des films à base de chlorophylle *a* ont été menées depuis les années cinquante. En 1957, Nelson [4] a observé que le film de Chl *a* présente des propriétés de semi-conduction. Terenin et al. [5] ainsi que Rosenberg et Camiscoli [6] ont caractérisé ce matériau comme étant un semi-conducteur de type p. Différentes études menées durant les années soixante-dix dont nous citons entre autres quelques références telles que Tang et Albrecht [7], Corker et Lundström [8], Dodelet et al. [9] et Jones et al.[10] ont mis en évidence le caractère rectifiant de la jonction métal (aluminium (Al),chrome (Cr) , etc.)/Chl *a*. L'efficacité de conversion obtenue est de 0.01%, valeur nettement inférieure à

celle que présente les systèmes naturels de photosynthèse qui est de l'ordre de 16%.

Cette faible efficacité obtenue *in vitro* est-elle un problème inhérent à la structure du film de Chl *a* ou bien est-elle un problème relié à la fabrication des cellules photovoltaïques (choix des électrodes, conditions expérimentales, etc.)?

Plusieurs travaux ont été publiés afin de donner une réponse satisfaisante à ces questions et d'améliorer les performances de ces systèmes *in vitro*. Par exemple, les molécules de Chl *a* ont été mélangées avec différents pigments accessoires photosynthétiques afin de reproduire les conditions *in vivo* de ces systèmes. Des mélanges de Chl *a* et de quinones [11,12], de phéophytines [13] et de caroténoïdes [14] ont donné une efficacité de conversion du même ordre de grandeur que celle obtenue pour la Chl *a* pure.

D'autres travaux ont été effectués pour répondre à la deuxième partie de la question. En général, les cellules photovoltaïques sont de type métal/Chl *a*/métal dont l'électrode, qui constitue la jonction Schottky, est souvent un métal (Al, Cr, etc.) qui s'oxyde facilement en présence de l'air ambiant. La couche d'oxyde ainsi formée pourrait nuire à la qualité de la jonction Schottky et augmenter ainsi, la résistance interne de la cellule photovoltaïque. Afin de supprimer l'effet de cette couche d'oxyde, l'électrode d'Al a été traitée par du dichromate [15]. Une amélioration des propriétés de rectification et

une augmentation légère de l'efficacité ont été observées. D'autre part, la substitution de l'électrode d'Al par une électrode de sulfure de cadmium (CdS) [16] a permis d'obtenir une amélioration des performances de ces piles dont l'efficacité de conversion énergétique est de 3 à 4 fois plus importante.

Ces résultats laissent croire que la couche d'oxyde formée sur la première électrode a un effet néfaste sur le fonctionnement de ces piles solaires organiques, mais des études entreprises sur d'autres composés organiques ont montré que la présence de la couche d'oxyde augmente considérablement l'efficacité de conversion énergétique [17]. Cette augmentation est expliquée par une bonne adhésion des molécules organiques lors de la déposition par évaporation de la deuxième électrode [18]. Ainsi, malgré les efforts entrepris par les chercheurs, les résultats obtenus restent un sujet à controverse. Il fallait donc orienter les recherches vers la compréhension des mécanismes de génération de porteurs de charges et de leur transport dans les matériaux organiques du point de vue fondamental.

Par contraste avec les matériaux inorganiques pour lesquels la théorie de l'effet photovoltaïque est relativement bien établie et connue selon le modèle de bandes d'énergie [19], la nature exacte de ces mécanismes dans les matériaux organiques reste toujours un sujet de vastes études et leur théorie n'est pas suffisamment bien développée. Des études sur les propriétés de semi-conduction des solides organiques [20,21] ont montré que la structure moléculaire de

ces matériaux joue un rôle déterminant dans l'examen des propriétés de semi-conduction et de photoconduction. En effet, la structure des semi-conducteurs inorganiques est généralement caractérisée par des liaisons covalentes ou ioniques entre les atomes qui forment le réseau cristallin. Dans ce cas, le transport peut facilement avoir lieu à travers les interactions fortes des orbitales. Par contre, dans les semi-conducteurs organiques les liaisons entre molécules sont principalement dues à des forces de type de van der Waals qui font d'elles des liaisons fragiles et qui donnent lieu à des bandes très étroites ou à des niveaux d'énergie discrets. La superposition des orbitales moléculaires et l'échange intermoléculaire d'électrons sont faibles. Cette structure n'est donc pas favorable pour le transport de charges. Dans le modèle de bandes, on parlera des états d'énergie délocalisés dans lesquels les porteurs de charges peuvent circuler librement (bandes de conduction et de valence). Dans le cas des solides organiques, on parlera plutôt des états localisés répartis dans la bande interdite selon plusieurs types de distributions et qui sont généralement des états dans lesquels les porteurs de charges sont piégés. Le transport se fait par le processus de l'effet tunnel ou par saut d'un état à un autre.

L'étude de la structure de Chl *a in vivo* a été l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales: citons à titre d'exemple les travaux de Ballschmiter et Katz [22], Fong [23] et Fong et Koester [24] qui ont proposé le modèle du complexe hydraté (Chl *a* . H₂O)₂ comme structure dans le centre réactionnel.

L'existence de la molécule d'eau est primordiale pour former un film de Chl *a* cristallisée. Cette forme de Chl *a* absorbe à 745 nm contrairement à la forme monomérique qui absorbe autour de 665 nm dans un solvant polaire. En ce qui concerne la structure des films en monocouche l'arrangement des molécules est prétendu être ordonné; par contre celui de la forme cristallisée est désordonné à cause de la chaîne phytol. Quelle que soit la structure du film, la chlorophylle présente une photo-activité.

Les études photovoltaïques faites sur des cellules à base de Chl *a* ont montré que ces cellules possèdent une résistance interne très élevée qui est de l'ordre du $10^6 \Omega$. par rapport à d'autres pigments. Cependant, leur efficacité de conversion énergétique reste plutôt faible, 0.05%-0.2%, selon les conditions ambiantes. En effet, les courbes I-V sont très utiles dans l'identification des mécanismes de conduction et l'évaluation des paramètres électriques de la cellule tels que la résistance série (R_s), la résistance shunt (R_{sh}), le facteur d'idéalité n , le courant de saturation (I_{sat}) ainsi que la barrière de potentiel à l'interface de la jonction.

La première étude de la caractéristique I-V sur la Chl *a* a été menée par Simpson et Reucroft [25] sur le système Sn/monocouche de Chl *a*/Ga. Ils ont trouvé que le mécanisme de conduction dans 10 monocouches du film de Chl *a* peut être décrit par effet tunnel pour des tensions inférieures à 0.5 V. Pour les tensions élevées, la

conductivité semble être décrite par trois mécanismes différents: effet tunnel, effet Schottky et effet Poole-Frenkel. A cause des difficultés rencontrées dans l'étude de la courbe I-V en fonction de la température, les auteurs n'ont pas pu identifier le mécanisme de conduction dominant dans cette région de tension. Plus tard, Tang et Albrecht [7] ont présenté la caractéristique I-V à l'obscurité de la cellule photovoltaïque de type Cr/Chl a/Hg. En utilisant la représentation semi-logarithmique de la polarisation directe du courant en fonction de la tension appliquée, ils ont constaté dans la région des faibles tensions une variation du courant qui suit l'équation de Shockley modifiée qui s'exprime par la relation suivante:

$$I = I_{\text{sat}} \left[\exp \left(\frac{e}{nkT} (V - IR_s) \right) - 1 \right]$$

où e est la charge d'un électron, k est la constante de Boltzmann, V est la tension appliquée et IR_s est la chute de tension à travers R_s . Les valeurs de I_{sat} , n et R_s sont respectivement de 2×10^{-11} A, 1.6 et $1.2 \times 10^5 \Omega$. Dans la région des tensions élevées, le courant suit une loi en puissance donnée par l'expression suivante:

$$I = a V^m$$

Des observations similaires ont été rapportées par Corker et Lundström [8] sur des systèmes de type Cr/Chl a/Ag. Les résultats de Janzen et Bolton [26] obtenus lors de l'étude de la caractéristique I-V des cellules de type Hg/acide stéarique/monocouches de Chl a/Al ont

montré que le courant suit approximativement une loi en V^2 . Dans le cas des cellules de type Al/monocouche de Chl *a* /Ag, Lawrence et al. [15] ont montré que la densité de courant j en polarisation directe suit l'équation de Shockley modifiée de la forme:

$$j = j_{\text{sat}} \left[\exp\left(\frac{e}{nkT}(V - jR_s)\right) - 1 \right] + \frac{V - jR_s}{R_{\text{sh}}}$$

où R_s et R_{sh} sont déduites respectivement de la pente de la courbe I-V en polarisation directe (pour les tensions élevées) et en polarisation inverse (pour les faibles tensions), leurs valeurs sont respectivement de $1 \times 10^6 \Omega$ et $9.5 \times 10^9 \Omega$. Les valeurs des paramètres électriques n et j_{sat} obtenues par ajustement de la courbe I-V sont respectivement de 2.7 et $1.2 \times 10^{-16} \text{ A/cm}^2$.

D'une façon générale, plusieurs représentations, par exemple (p. ex.) logarithmique, semi-logarithmique, etc., du courant en fonction de la tension appliquée (courbe I-V) sont utilisées pour extraire les valeurs des paramètres de la courbe I-V et pour identifier les mécanismes de conduction qui sont mis en jeu. Les valeurs de n et I_{sat} peuvent être obtenues respectivement à partir de la pente et de l'abscisse à l'origine dans une représentation semi-logarithmique du courant en fonction de la tension appliquée [19]. Cependant, des difficultés peuvent apparaître lorsque les cellules photovoltaïques présentent une résistance série trop élevée, ce qui est d'ailleurs le cas des cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques. La région linéaire du graphe $\ln I$ en fonction de V , dans ce cas, va être

réduite et limitée dans l'intervalle de tension comprise entre $kT/e < V < IR_s$. Si la valeur de R_s est très grande, cet intervalle va être trop petit pour permettre d'obtenir des valeurs correctes de n et de I_{sat} . De plus, si la valeur de n est élevée et la valeur de R_{sh} n'est pas infinie, la région linéaire sera affectée de telle sorte que l'évaluation des paramètres électriques sera erronée. Les mêmes difficultés peuvent surgir avec la représentation $\ln I - \ln V$ et autres représentations donnant des informations sur les mécanismes de conduction.

Le problème des résistances séries, dans l'évaluation de n , I_{sat} et ϕ_b a été étudié par Norde [27], Cibils et Buitrago [28] et Manificier et al. [29]. Ils ont introduit une variété de fonctions mathématiques pour supprimer l'effet de la résistance série R_s . Cependant, le traitement mathématique impliqué est complexe et fastidieux. Laplaze et Youm [30] ont décrit une méthode numérique pour calculer les valeurs des paramètres électriques, à partir de la courbe $I-V$, en utilisant des modélisations des cellules photovoltaïques. Ces paramètres sont obtenus à partir d'une procédure d'ajustement par la méthode des moindres carrés utilisant séparément les parties linéaire et exponentielle de la courbe $I-V$. Mais l'influence des effets de R_s et R_{sh} sur la forme de la courbe $I-V$ n'a pas été discutée.

Le but de ce travail est de déterminer les mécanismes de conduction qui régissent la réponse électrique des cellules de type $Al/Chl\ a/Ag$. Pour se faire on doit d'abord évaluer les paramètres électriques de la cellule. Nous décrirons une méthode graphique

simple et par la suite une analyse de la courbe I-V permettant de déceler et de distinguer le et /ou les mécanismes de conduction appropriés. Une comparaison entre la nature des cellules, p. ex. Al/Chl *a*/Ag et CdS/Chl *a*/Ag, permettra de confirmer la validité du choix des mécanismes de conduction. Une étude relative au temps de vieillissement des cellules nous renseignera d'abord sur la stabilité des cellules photovoltaïques et par la suite sur l'effet de la nature de l'électrode par rapport à la réponse électrique.

Afin de vérifier d'une part, la validité des résultats et d'autre part, de caractériser le film de Chl *a*, nous avons aussi étudié la caractéristique I-V en fonction de la température.

Commençons d'abord par des rappels et des définitions qui nous seront utiles au cours de ce travail.

CHAPITRE II

THEORIE

A. RAPPELS ET DEFINITIONS

a. Effet photovoltaïque

Les processus photovoltaïque ou de photoconduction sont liés étroitement à l'étude de la physique de l'état solide et de la matière condensée. Les rappels qu'on présente dans cette partie ne sont qu'un résumé sommaire d'une vaste littérature dans ce domaine.

Un solide est constitué d'atomes ou de molécules. Lorsque ces atomes ou molécules sont isolés, on retrouve les électrons distribués dans des niveaux d'énergie discrets. Dans le cas où ces entités entrent en interaction avec les proches voisines, elles donnent naissance à deux grandes familles de solides:

- i) Les solides non cristallins (matériaux amorphes, verres, etc.) où les atomes ou molécules s'organisent dans un réseau irrégulier non périodique. Ils forment alors des états d'énergie localisés. L'étude des propriétés

électriques de tels matériaux se base sur des lois stochastiques [31].

- ii) Les solides cristallins (cristaux, métaux, semi-conducteurs, isolants) où les atomes ou molécules s'arrangent dans un réseau régulier périodique. On obtient, à partir de l'équation de Schrödinger et de l'application du théorème de Bloch, une formation de bandes d'énergie. Ces dernières dépendent de la force des interactions: pour les interactions fortes de type coulombien, les bandes sont larges (cristaux atomiques) et, pour les interactions faibles de type de van der Waals, les bandes sont étroites (cristaux moléculaires).

La distribution des électrons dans ces bandes d'énergie est décrite par la fonction de Fermi-Dirac, $f(E)$, qui représente la probabilité pour qu'un état énergétique E , situé par rapport au niveau de Fermi E_F , soit rempli par un électron. Elle est donnée par l'expression suivante:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]} \quad (1)$$

De façon générale, on distingue deux sortes de bandes dans les solides cristallins: les bandes permises (i.e., la bande de valence et la bande de conduction) et la bande interdite. Un solide cristallin peut être un conducteur, un semi-conducteur ou

un isolant. Dans le cas d'un conducteur, les bandes de valence et de conduction se superposent, tandis que pour un isolant, la bande interdite est très large. Quant au semi-conducteur, la largeur de la bande interdite est seulement de quelques eV.

On définit la densité totale des trous (p) dans la bande de valence par l'équation suivante:

$$p = \int_{E_{v\min}}^{E_v} N_v(E) f_p(E) dE \quad (2)$$

tandis que dans la bande de conduction, la densité des électrons (n) est donnée par l'expression:

$$n = \int_{E_c}^{E_{c\max}} N_c(E) f_n(E) dE \quad (3)$$

Comme on s'intéresse dans notre étude aux semi-conducteurs non dégénérés, il y a lieu d'en distinguer deux types:

- i) Semi-conducteur intrinsèque: il est dépourvu d'impuretés susceptibles de modifier la densité de porteurs de charges et, on a:

$$n = p = n_i$$

avec un niveau de Fermi donné par l'expression:

$$E_F = (E_v + E_c)/2.$$

- ii) Semi-conducteur extrinsèque: lorsqu'on substitue quelques atomes ou molécules à des entités différentes, on parle dans ce cas de donneur et d'accepteur d'électrons de densité respective N_d et N_a . L'équation de neutralité s'écrit:

$$n + N_a = p + N_d$$

La position du niveau de Fermi dépend du type de semi-conducteur. Nous distinguons le type n où les électrons sont majoritaires et le type p où les trous se retrouvent majoritaires. Leurs niveaux de Fermi E_{Fn} et E_{Fp} correspondants sont donnés par les expressions suivantes:

$$E_{Fn} = E_c - kT \ln \left[N_c / (N_d - N_a) \right] \quad (4)$$

$$E_{Fp} = E_v + kT \ln \left[N_v / (N_a - N_d) \right] \quad (5)$$

Normalement dans la bande interdite, il n'y a pas de niveau d'énergie permis mais l'existence de défauts qui pourraient être d'origine physique ou chimique et qui donnent naissance à des états d'énergie localisés.

Suite à une excitation lumineuse de longueur d'onde convenable, un électron passe dans la bande de conduction en laissant un site vacant dans la bande de valence (trou). Les deux porteurs de charge, "électron" dans la bande de conduction et "trou" dans la bande de valence, participent à la conduction et font augmenter la conductivité électrique. Cette conductivité dépend du phénomène de recombinaison des charges qui peut s'établir de façon directe ou indirecte, c'est-à-dire par l'entremise d'états intermédiaires dans la bande interdite. La recombinaison directe est peu probable.

b. Cellules photovoltaïques

L'architecture des cellules photovoltaïques se base sur les propriétés de l'hétérostructure réalisée par la juxtaposition de matériaux. On distingue trois principales structures: Métal-semi-conducteur (M-S), Métal-isolant-semi-conducteur (M-I-S) et semi-conducteur-semi-conducteur (S-S).

La barrière de potentiel ϕ qui existe à l'interface entre les différents matériaux conditionne le passage d'un électron ou d'un trou d'un matériau à l'autre. On définit ainsi le travail de sortie $e\phi$ (eV) d'un métal comme étant l'énergie nécessaire pour extraire un électron du niveau de Fermi et l'amener au niveau du vide. On définit d'autre part, l'affinité électronique $e\chi$ (eV) pour les semi-conducteurs et les isolants comme étant l'énergie

nécessaire qu'il faut fournir à un électron situé au bas de la bande de conduction pour l'extraire du semi-conducteur et le ramener dans le vide.

1. Contact rectifiant

Pour décrire le contact rectifiant, on considère le cas de la jonction M-S de type p avec $e\phi_m < e\phi_s$. En l'absence de contact, le diagramme énergétique est représenté à la figure 1a. Lorsque les deux matériaux sont mis en contact, les électrons passent du métal dans le semi-conducteur. Il apparaît un déficit d'électrons sur la surface du métal. Dans le semi-conducteur, les électrons qui viennent du métal se recombinent avec les trous créant une zone de déplétion due à la présence des ions accepteurs qui ne sont plus compensés par les trous. Il apparaît ainsi une zone de charge d'espace étalée dans le semi-conducteur. Le système évolue jusqu'au moment où le champ et la tension de diffusion résultants arrêtent la diffusion des électrons (figure 1b). Le même phénomène se passe dans le cas d'une structure M-I-S, mais dans le cas d'une structure S-S la région de charge d'espace se trouve dans les deux semi-conducteurs de part et d'autre de la jonction. Ce type de contact est défini comme étant une jonction Schottky. En appliquant une tension négative au

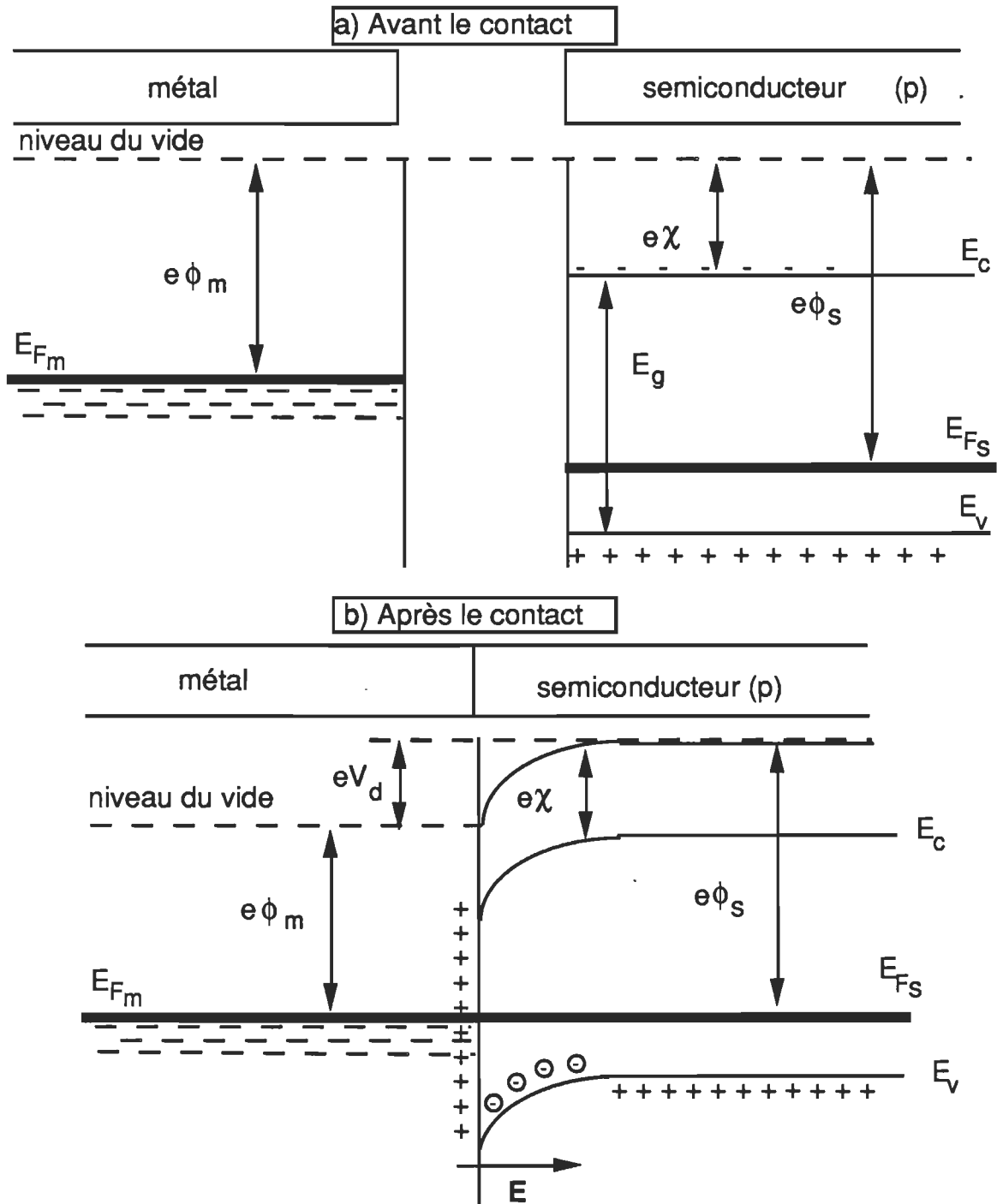


Figure 1: Diagramme énergétique des électrons à l'équilibre.
Contact M-S(p) avec $e\phi_m < e\phi_s$.

semi-conducteur ($V_{sc}-V_m < 0$) les bandes de conduction et de valence s'élèvent, la courbure des bandes augmente et la barrière de potentiel s'accroît. Le courant ne circule plus, la structure est polarisée en inverse (figure 2a). Si on applique la tension négative au métal ($V_{sc}-V_m > 0$), les bandes sont abaissées, la barrière de potentiel est réduite et les trous franchissent facilement cette barrière. Le courant circule librement et ainsi la structure est polarisée en sens passant (figure 2b). Généralement, le courant obtenu par ce genre de contact est contrôlé par l'émission thermo-électronique. L'expression du courant en fonction de la tension appliquée V est donnée par l'équation suivante [19]:

$$I = I_{sat}[\exp(eV/kT) - 1] \quad (6)$$

où I_{sat} est défini par l'expression:

$$I_{sat} = A^*T^2 \exp(-e\phi_b/kT)$$

2. Contact ohmique

On réalise un contact ohmique en mettant en contact un semi-conducteur de type p avec un métal de fonction de travail supérieure à celle du semi-conducteur ($e\phi_m > e\phi_s$).

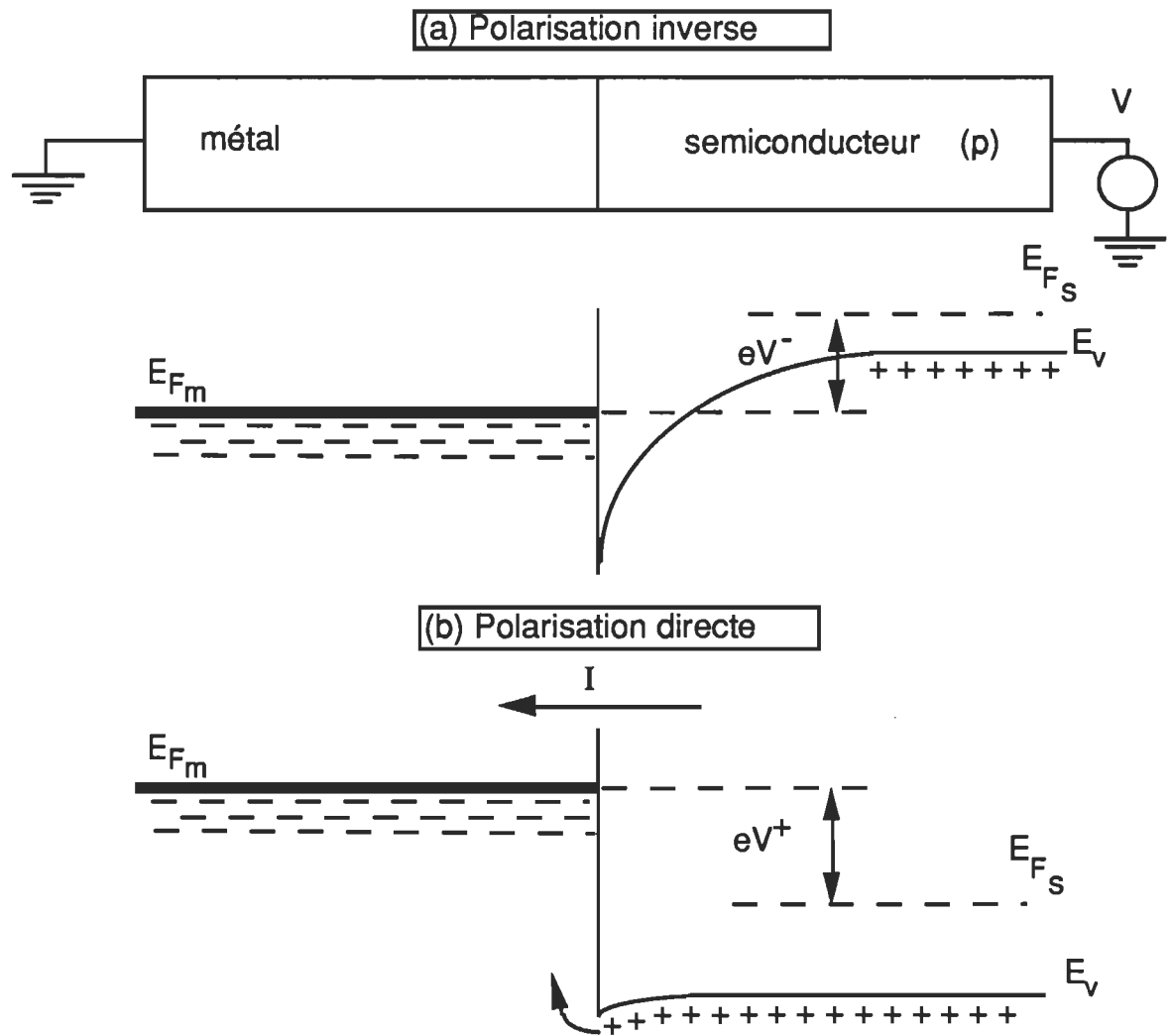


Figure 2: Diagramme énergétique des électrons hors d'équilibre.
Contact M-S(p) avec $e\phi_m < e\phi_s$.

Dans ce cas le semi-conducteur donne des électrons au métal jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi. Il apparaît donc une zone de charge d'espace négative sur la surface du métal et positive dans le semi-conducteur. Cette charge d'espace donne lieu à une déformation vers le haut des bandes de valence et de conduction. Ainsi lorsqu'on polarise cette structure, la tension n'est plus localisée dans la zone de charge d'espace, mais dans tout le semi-conducteur. De ce fait, quel que soit le sens de la polarisation au niveau de l'interface, l'arrivée ou le départ d'un trou dans le semi-conducteur est immédiatement compensé par l'arrivée ou le départ d'un électron dans le métal ce qui produit un courant circulant librement dans la jonction (figure 3). Ce contact est régi par une relation linéaire et symétrique entre le courant et la tension d'où le nom de contact ohmique.

Une cellule photovoltaïque est réalisée lorsqu'un semi-conducteur est mis en sandwich entre deux métaux ayant une fonction de travail différente. Cette différence se traduit par une asymétrie dans les niveaux de Fermi des trois matériaux. Les électrons vont s'échanger et à l'équilibre les trois niveaux de Fermi s'alignent. Il se forme ainsi, un contact rectifiant à l'interface où $e\phi_m < e\phi_s$ et un contact ohmique à l'autre interface, i.e. $e\phi_m > e\phi_s$ (figure 4). En éclairant la cellule du côté du contact

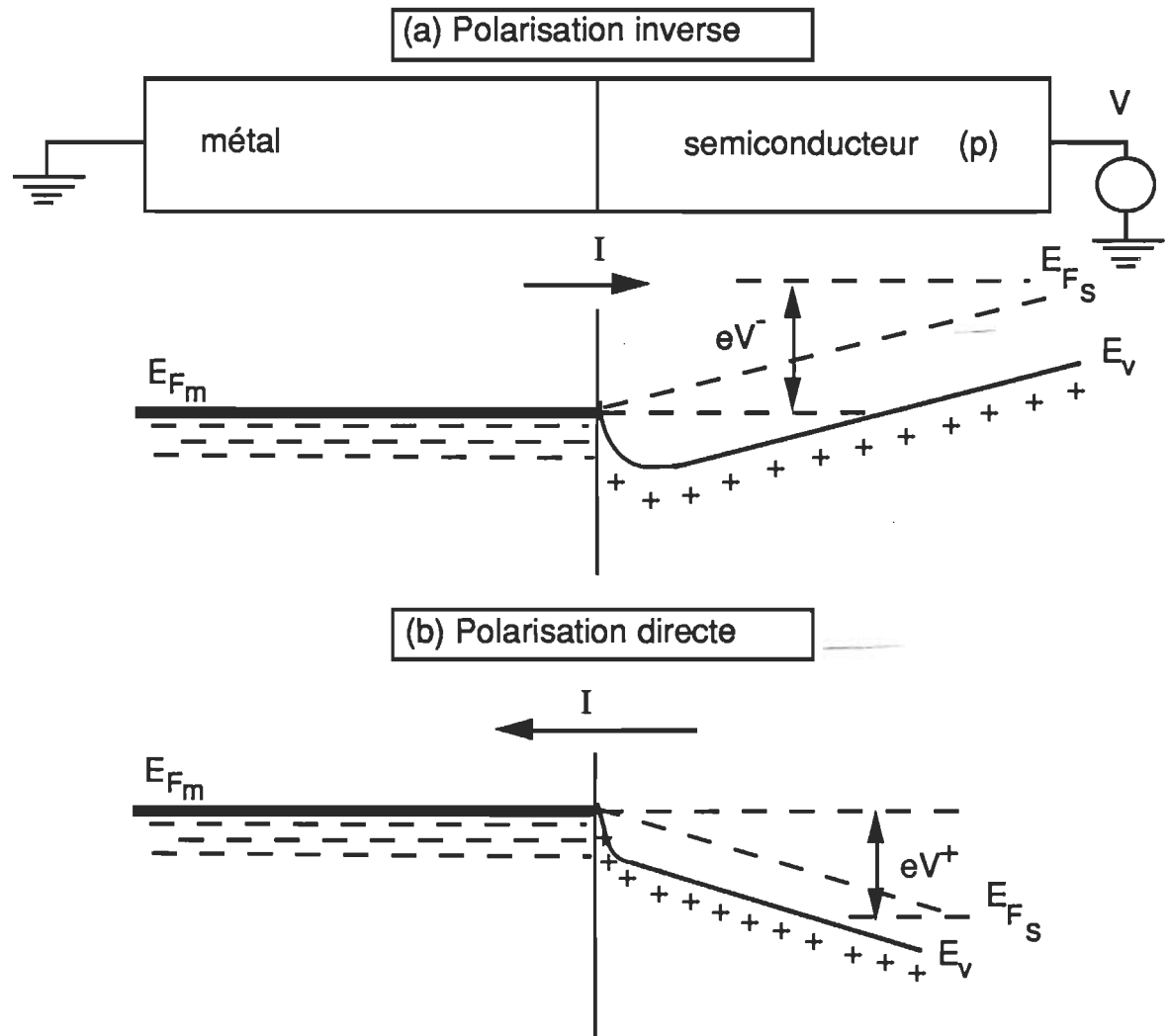


Figure 3: Diagramme énergétique des électrons hors d'équilibre.
Contact ohmique.

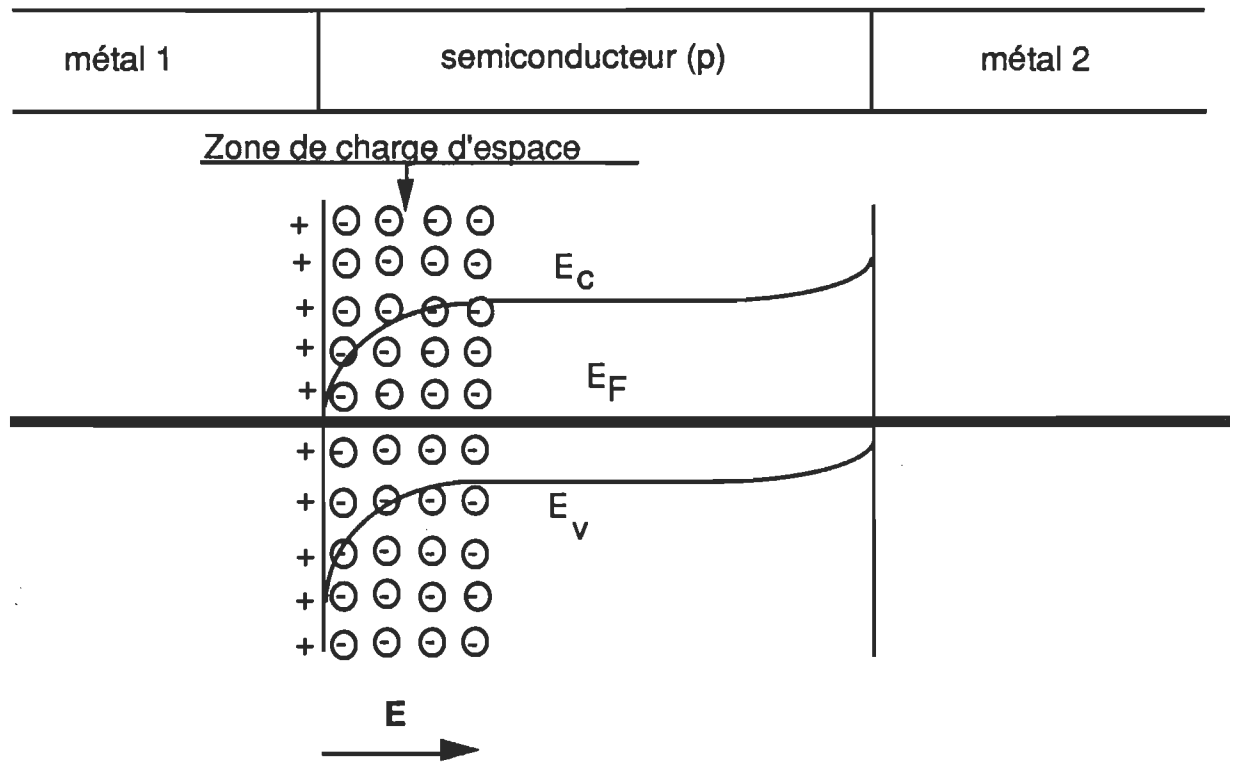


Figure 4: Cellule photovoltaïque à l'équilibre.

rectifiant, il y aura génération d'une paire électron-trou dans la zone de charge d'espace et grâce au champ électrique E existant au niveau de la jonction, l'électron et le trou se séparent et deviennent libres. Si la cellule est en court-circuit, on remarque la circulation d'un courant électrique dans le circuit extérieur. Ce courant est dû à la barrière de Schottky.

3. Paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque

i. Facteur d'idéalité [32]

En pratique, on n'observe plus le comportement exponentiel ($\exp(eV/kT)$) pour le courant (équation 6), mais un comportement de la forme ($\exp(eV/nkT)$) où n est une constante appelée facteur d'idéalité. L'introduction de ce facteur dans l'expression du courant peut avoir plusieurs sens physiques. Pour certains, ce facteur est relié à l'interface: soit que la hauteur de la barrière de potentiel, ϕ_b , varie en fonction de la tension, soit qu'il existe un effet de la force image, soit qu'il existe une couche interfaciale. Pour d'autres, il est relié aux phénomènes de transport des porteurs de charge: pour $n = 1$, le courant est dominé par la diffusion et pour $n = 2$,

celui-ci est dominé par la recombinaison. Dans la littérature, on trouve des valeurs de n supérieures à 2.

ii. Résistance série [33,34]

Un autre facteur s'ajoute à l'expression du courant en fonction de la tension dans le cas d'une cellule photovoltaïque idéale. Ce facteur tient compte de la chute de tension dans la région neutre et au contact ohmique. Il se traduit par une tension à travers la région de la barrière, qui est plus faible que celle appliquée à la cellule. Cette chute aura lieu aux bornes d'une résistance R_s appelée résistance série.

iii. Résistance parallèle ou de "shunt" [33]

Cette résistance est introduite dans l'expression de la réponse électrique pour tenir compte des courants de fuite qui peuvent avoir lieu lorsqu'on suppose que la région d'espace de la jonction se comporte comme un condensateur réel. Elle est donc parallèle à la diode et est notée R_{sh} .

iv. Courant de saturation [32]

La théorie de l'émission thermo-électronique prédit que sous la polarisation inverse le courant, I , devrait être saturé à partir de la valeur I_{sat} appelée courant de saturation et s'exprime par:

$$I_{\text{sat}} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_b}{kT}\right) \quad (7)$$

Avec une barrière de potentiel ϕ_b et une température T constante, le courant de saturation sera constant. En pratique cette supposition n'est pas vérifiée réellement.

Dans le chapitre III, on détaillera l'influence de chacun de ces paramètres sur la réponse électrique régie par des cellules photovoltaïques.

c. Caractérisation électrique d'une cellule photovoltaïque

1. A l'obscurité

La cellule photovoltaïque idéale, sous l'effet d'une polarisation électrique, produit un courant obéissant à une variation non linéaire donnée par la relation (6):

$$I = I_{\text{sat}} [\exp(eV/kT) - 1]$$

dont le schéma électrique équivalent et la caractéristique I-V sont donnés à la figure 5. En pratique, on doit tenir compte de l'existence des paramètres cités ci-haut pour traiter les courbes I-V expérimentales. Le schéma électrique équivalent d'une telle cellule est représenté à la figure 6 a. Il en découle une équation non linéaire et transcendante dont la forme est plus complexe que la précédente. L'expression de cette dernière s'écrit [33]:

$$I = I_{\text{sat}}[\exp(e(V - IR_s)/nkT)-1] + \frac{V - IR_s}{R_{\text{sh}}} \quad (8)$$

et la courbe correspondante est représentée à la figure 6 b.

Pour différencier entre les deux formes, on fait appel à des représentations semi-logarithmique et logarithmique. Ces deux représentations sont données à la figure 7. Aux figures 7-1-b et 7-2-b, on constate bien l'effet de R_s et de R_{sh} qui affectent respectivement les faibles et les grandes tensions.

2. En présence de lumière

Sous l'effet de la lumière, les piles photovoltaïques génèrent un photo-courant I_{ph} et l'équation (8) devient [19]:

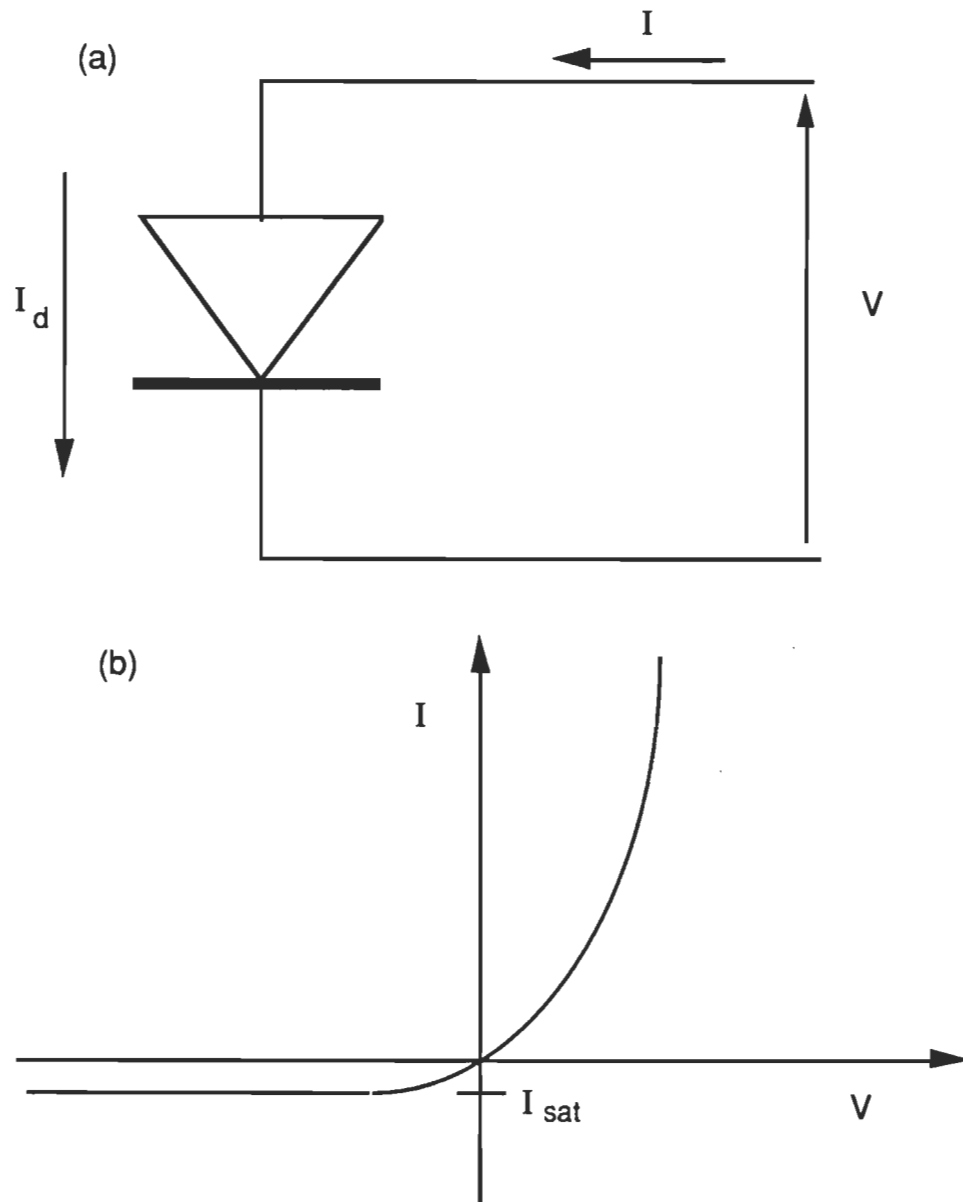


Figure 5: (a) Circuit électrique et (b) caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque idéale.

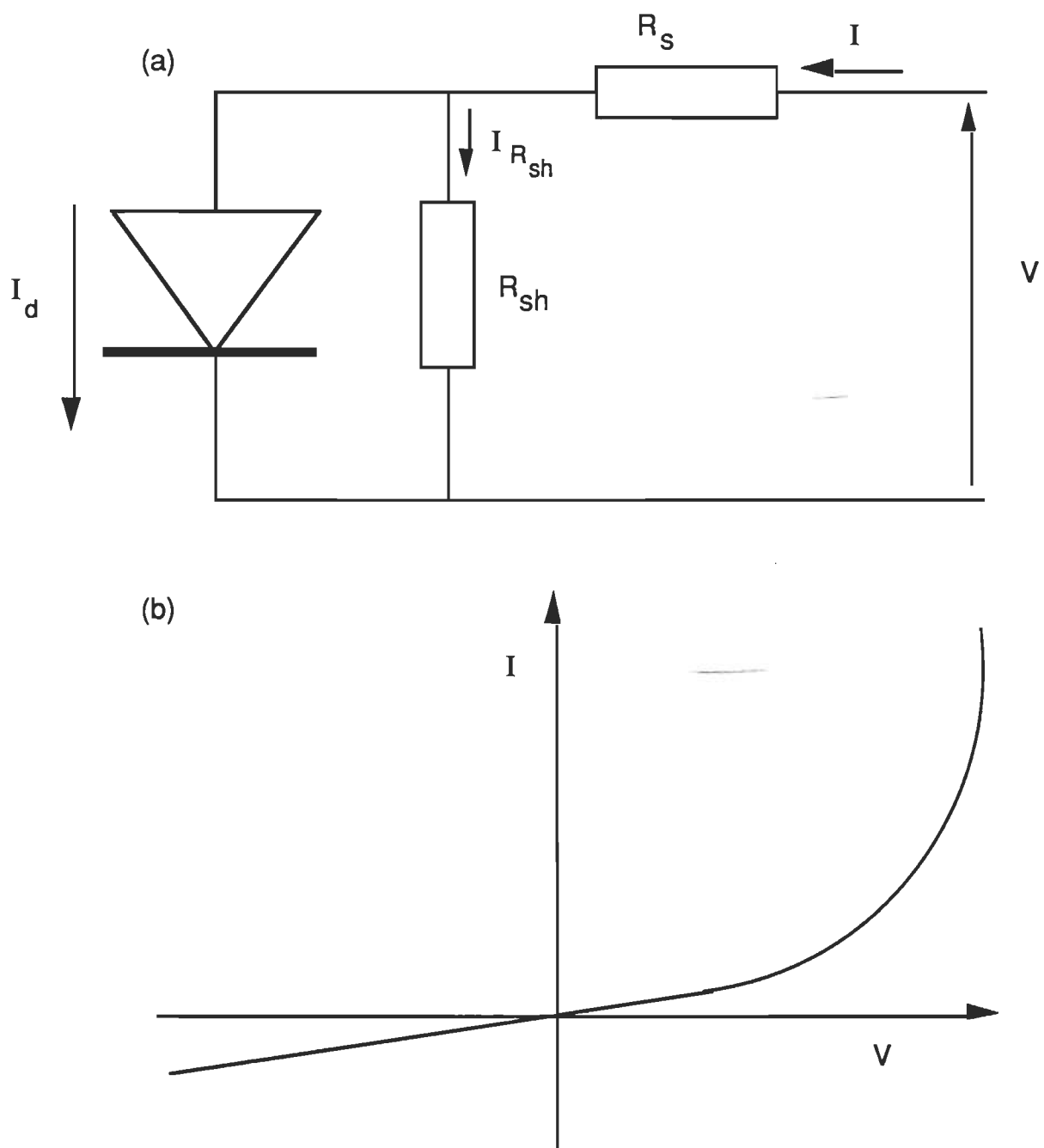
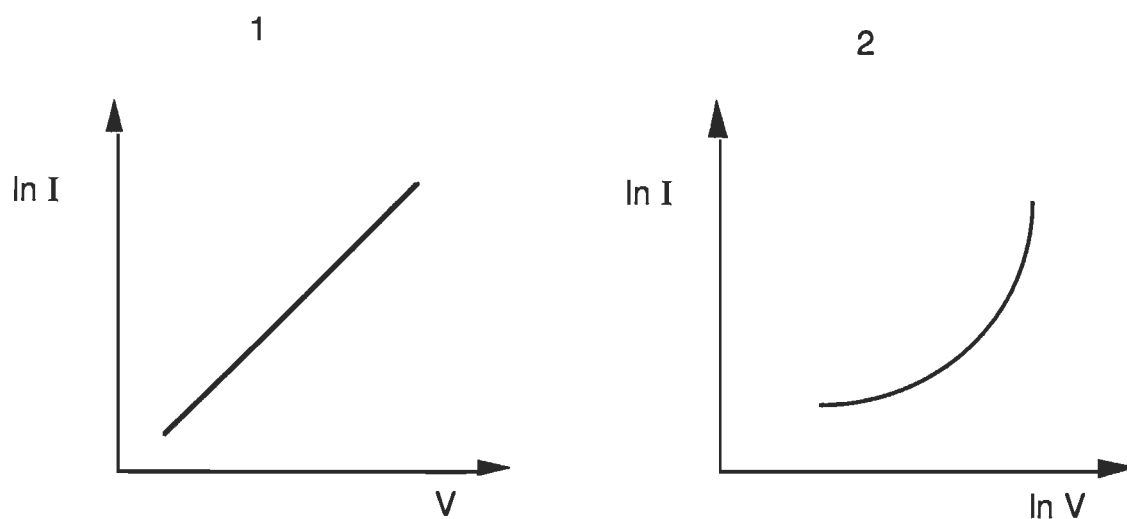
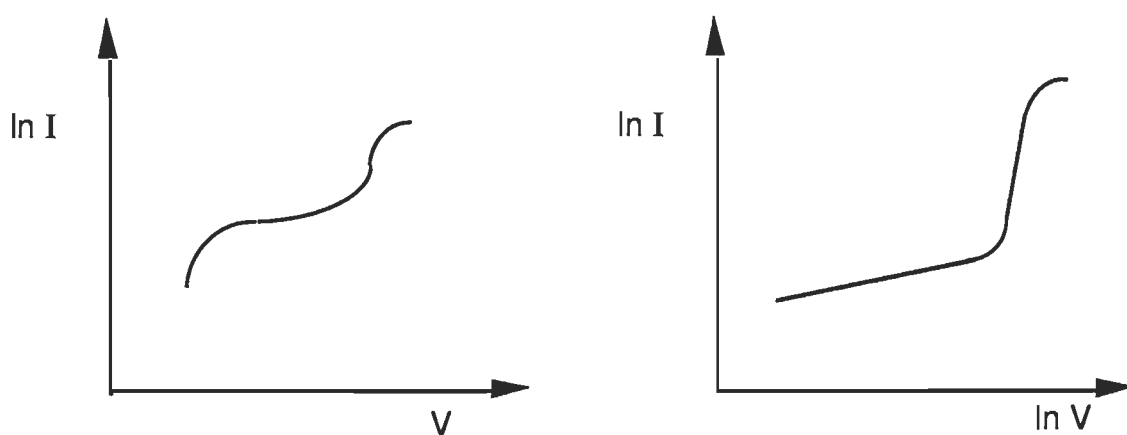


Figure 6: (a) Circuit électrique et (b) caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque réelle.



(a) Cellule photovoltaïque idéale



(b) Cellule photovoltaïque réelle

Figure 7: Représentation semi-logarithmique (1) et logarithmique (2) de la caractéristique I-V.

$$I = I_{\text{sat}}[\exp(e(V - IR_s)/nkT)-1] + \frac{V - IR_s}{R_{\text{sh}}} - I_{\text{ph}} \quad (9)$$

La courbe correspondante et le circuit équivalent sont présentés à la figure 8. De cette courbe on peut tirer d'une part le photo-courant de court-circuit I_{CC} (lorsque la tension est nulle) et d'autre part, la photo-tension à circuit ouvert, V_{CO} (lorsque le courant est nul). Ces deux paramètres nous permettent de connaître les performances d'une cellule photovoltaïque. En prenant la portion du quatrième quadrant de la courbe I-V (figure 9), on détermine le facteur de remplissage FF ("Fill Factor") donné par le rapport [33]:

$$FF = \frac{I_{\text{ph}}(P_{\text{max}}) V_{\text{ph}}(P_{\text{max}})}{I_{\text{CC}} V_{\text{CO}}} \quad (10)$$

Ce facteur dépend des paramètres électriques et indique l'écart entre la forme de la courbe I-V d'une cellule donnée et celle d'un générateur idéal. L'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique est donnée par l'expression suivante:

$$\eta = FF \frac{I_{\text{CC}} \times V_{\text{CO}}}{P_{\text{inc}}} \quad (11)$$

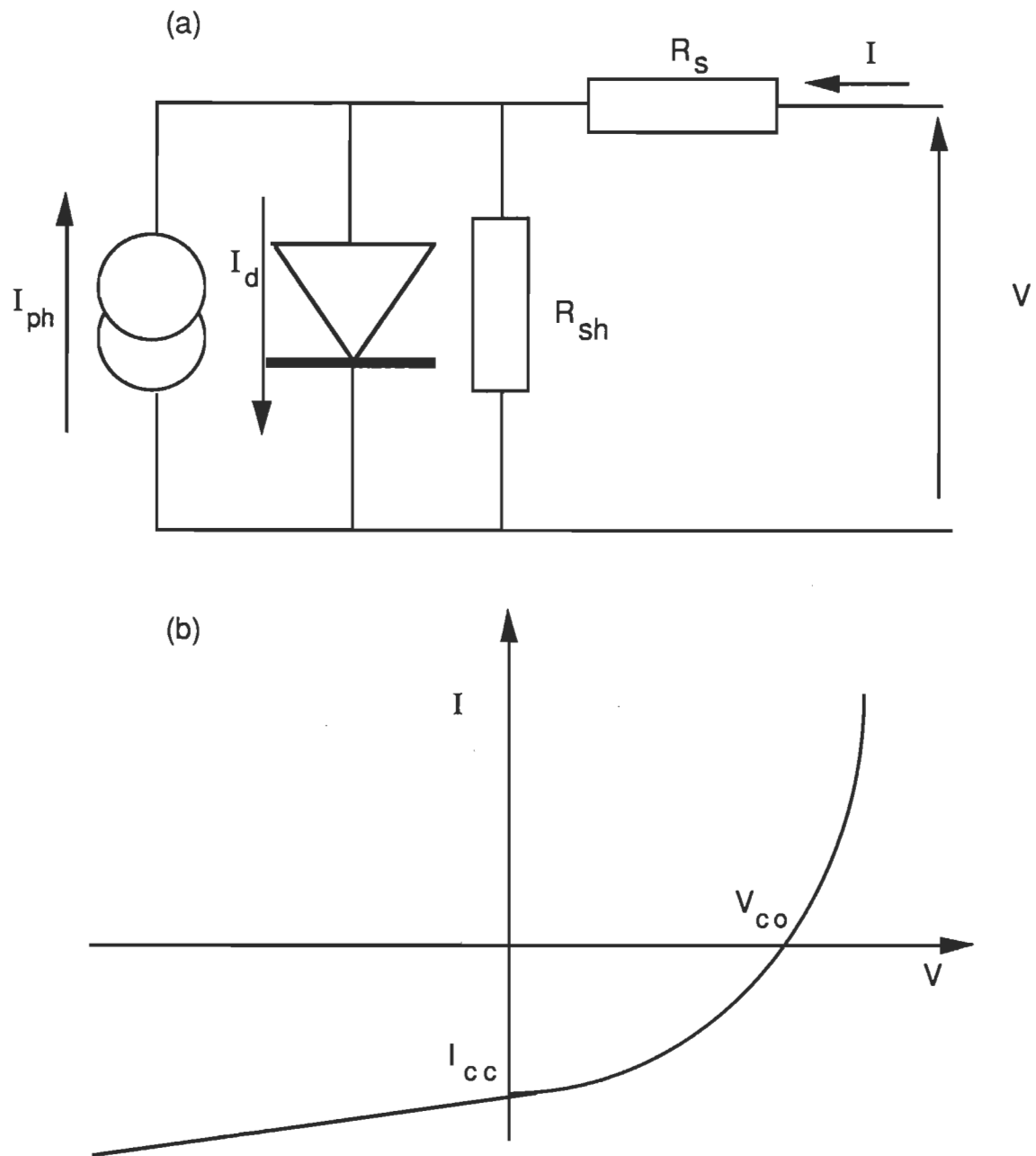


Figure 8: Cellule photovoltaïque réelle illuminée: (a) circuit équivalent et (b) caractéristique I-V.

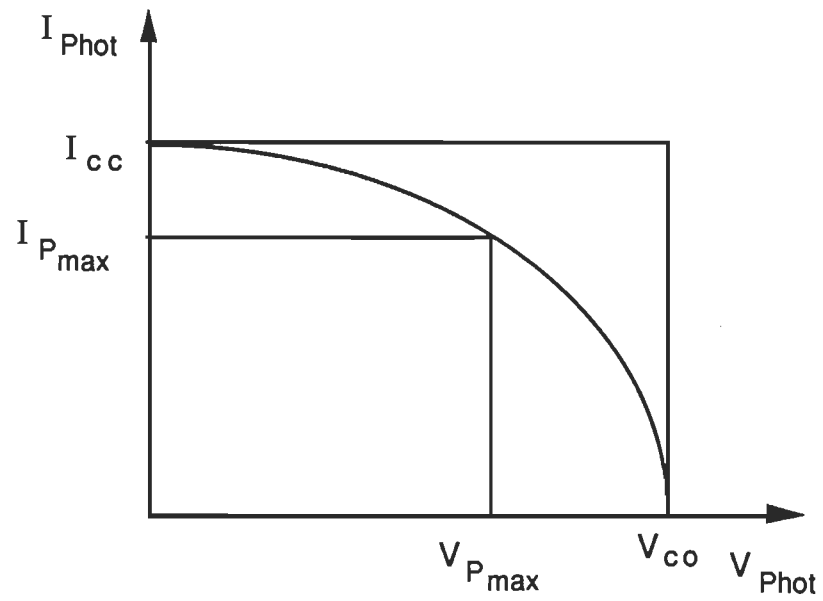


Figure 9: Caractéristique $I_{\text{Photo}}-V_{\text{Photo}}$ d'une cellule photovoltaïque.

B. MECANISMES DE CONDUCTION

De façon générale le transport des porteurs de charges dans les solides dépend non seulement des propriétés électroniques, mais aussi de la structure spatiale des atomes ou molécules formant ces matériaux. Dans le cas des solides cristallins, la description de ce phénomène repose sur la théorie des bandes d'énergie (voir section A.a). Cette théorie peut aussi s'appliquer dans le cas des solides micro- et polycristallins. Par contre, elle ne peut expliquer ce phénomène pour les solides amorphes. La théorie des solides en désordre, basée sur les phénomènes stochastiques, a alors pris place [35,36].

Lorsqu'on applique une tension aux bornes d'un composant électrique, on récupère un courant de la forme:

$$I = f(V)$$

Ce courant est le résultat d'un déplacement de porteurs de charges dont la densité de courant \vec{j} est définie comme étant la quantité de charges qui traverse une unité de surface par unité de temps, soit:

$$\vec{j} = N e \vec{v} = N e \mu \vec{E} \quad (12)$$

et on définit la conductivité σ , d'après la loi d'Ohm microscopique par

l'équation:

$$\sigma = N e \mu \quad (13)$$

Si on considère un matériau de longueur l et de section s finies, en intégrant l'équation (12), on obtient une relation linéaire entre le courant et la tension , soit:

$$I = \frac{V}{R} \quad (14)$$

avec $R = \frac{l}{\sigma s}$

En pratique cette relation peut prendre plusieurs formes non linéaires. Dans ce cas, la conductivité dépend de certaines grandeurs physiques telles le temps de relaxation, la mobilité et la vitesse d'entraînement des porteurs de charges et on parlera de mécanismes de conduction autres que celui décrit ci-haut. Les principaux mécanismes qui peuvent être retenus pour expliquer le comportement non linéaire dans notre étude se divisent en deux classes.

- i) Lorsque le mécanisme de conduction est fonction de l'état de la surface entre l'électrode d'injection et le matériau à étudier (par exemple jonction métal-semi-conducteur), le phénomène est dit "limité par l'électrode". Ce phénomène dépend de la barrière formée au niveau de la jonction qui peut être modifiée soit par le biais de la force image, soit par l'existence d'une

barrière de type tunnel. Dans le premier cas, on parlera de l'effet Schottky [37,38] et dans le second, de l'effet tunnel [39].

- ii) Lorsque le mécanisme de conduction est fonction de l'existence de pièges dans le volume ou de la formation d'une charge d'espace suite à l'application d'un champ électrique élevé, le phénomène est dit "limité par le volume". On parlera dans ce cas, respectivement, de l'effet Poole-Frenkel [9] et du courant limité par la charge d'espace [40].

La transition entre les deux types de mécanismes limités par l'électrode et par le volume, peut avoir lieu lorsqu'on change les conditions expérimentales (p. ex. variation de température ou variation du champ appliqué). Afin de mieux comprendre chacun de ces mécanismes, nous les traitons séparément dans ce qui suit.

a. Effet Schottky [19,37]

Pour bien caractériser l'effet Schottky on se limitera à une structure très simple, soit celle du métal-vide dont la barrière est une fonction d'Heaviside. Lorsqu'un électron est émis par le métal à une distance x , il induit une charge positive $+e$ sur la surface de ce dernier. La force exercée par le matériau sur l'électron à la distance x est équivalente à la force d'attraction qui existe entre un électron et une charge fictive, appelée charge image $+e$ à la distance $-x$ dans le métal. Cette force est appelée force image $F(x)$ et elle est exprimée ainsi:

$$F(x) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0(2x)^2} \quad (15)$$

où e est la charge électronique et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide.

À cette force correspond une énergie potentielle ($U(x)$):

$$U(x) = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} \quad (16)$$

qui représente l'énergie nécessaire pour amener l'électron depuis sa position x à l'infini.

La barrière de potentiel que doit franchir l'électron pour sortir du métal au vide est la suivante:

$$E_b = e\phi_m - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} \quad (17)$$

Si on applique un champ électrique E , la barrière de potentiel devient:

$$E_b = e\phi_m - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} - eEx \quad (18)$$

Cette barrière présente un maximum au point:

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon_0 E}}$$

La hauteur maximale E_{bm} de la barrière de potentiel que doit franchir l'électron pour quitter le métal est donnée par l'expression:

$$E_{bm} = e\phi_m - \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0}} \quad (19)$$

Donc, sous l'action du champ électrique appliqué, on assiste à un abaissement de la barrière de potentiel coulombien qu'on définit par l'effet Schottky (figure 10). Cet effet se produit aussi dans le cas des hétérostructures (M-S, M-I-S,..); il suffit de remplacer ϵ_0 par ϵ du matériau et $e\phi_m$ par la barrière d'énergie $e\phi_b$ existante au niveau de la jonction considérée. L'expression du courant dans ce cas s'écrit:

$$I = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e}{kT} \left(\phi_b - \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon}}\right)\right) \quad (20)$$

$$I = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_b}{kT}\right) \exp(\beta_s V^{1/2}) \quad (21)$$

où

$$\beta_s = \frac{e}{kT} \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon d}}$$

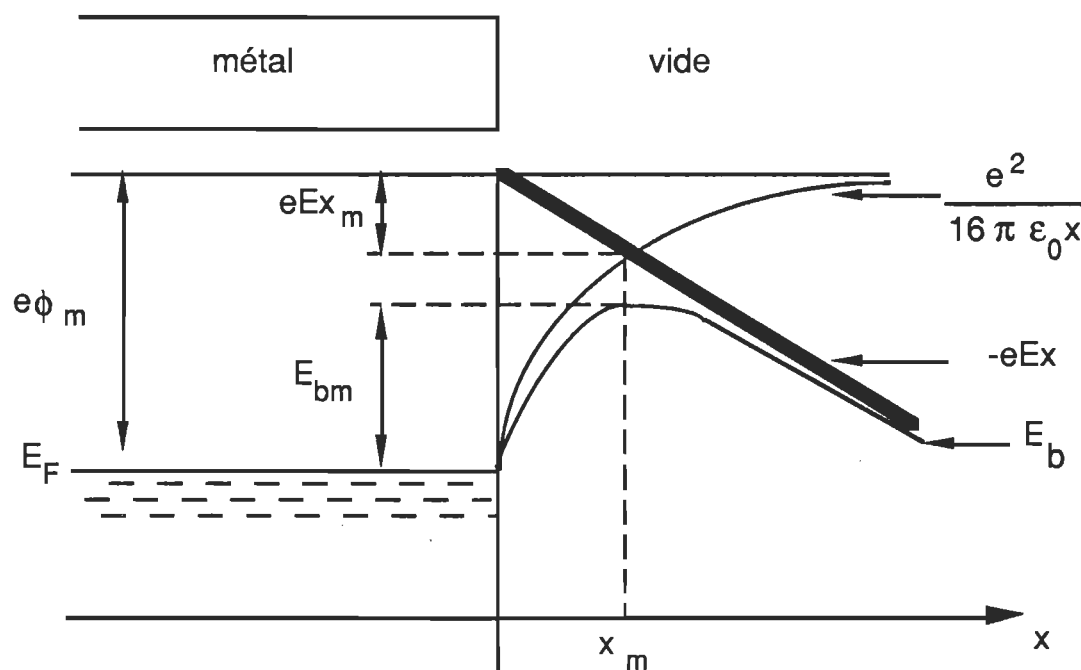


Figure 10: Energie potentielle des électrons en présence du champ électrique. Effet Schottky.

On remarque que la variation est non linéaire et que la représentation du logarithme du courant en fonction de la racine carrée de la tension donne une droite dont la pente permet de déterminer la valeur de β_s alors que l'intersection avec l'axe des ordonnées permet la détermination de ϕ .

L'effet Schottky dépend de la température. En effet, une représentation semi-logarithmique de I/T^2 en fonction de $1/T$ donne une droite qui s'exprime sous la forme:

$$\ln \left(\frac{I}{T^2} \right) = A + \frac{B}{T} \quad (22)$$

où

$$A = \log(A^*) + \beta_s V^{1/2} \quad \text{et} \quad B = -\frac{e\phi_b}{k}$$

La variation de la réponse en courant en fonction de la tension obtenue selon le modèle Shockley, équation (8), peut être combinée avec l'effet Schottky et l'expression du courant en fonction de la tension devient alors [37]:

$$I = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_b}{kT}\right) \exp(\beta_s V^{1/2}) \left[\exp\left(\frac{e}{nkT} (V - IR_s)\right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} \quad (23)$$

b. Effet Poole-Frenkel [38,41]

Considérons le cas où le matériau présente des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite. Ces niveaux peuvent être d'origine physique ou chimique et ils peuvent être chargés ou non. Un piège chargé positivement qui interagit avec un électron de la bande de conduction donne lieu à une barrière d'énergie potentielle ϕ . Cette interaction est donc d'origine coulombienne. En appliquant un champ électrique, il y aura un abaissement de ϕ de la quantité $\Delta\phi$:

$$\Delta\phi = \frac{e^2}{4\pi\epsilon x} - eEx \quad (24)$$

Cet abaissement présente un maximum au point:

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon E}}$$

La barrière énergétique maximale E_{bm} que doit franchir l'électron pour passer dans la bande de conduction est représentée à la figure 11 et elle est donnée par l'expression:

$$\begin{aligned} E_{bm} &= e\phi - \Delta\phi \\ &= e\phi - \sqrt{\frac{e^3 E}{\pi \epsilon}} \end{aligned} \quad (25)$$

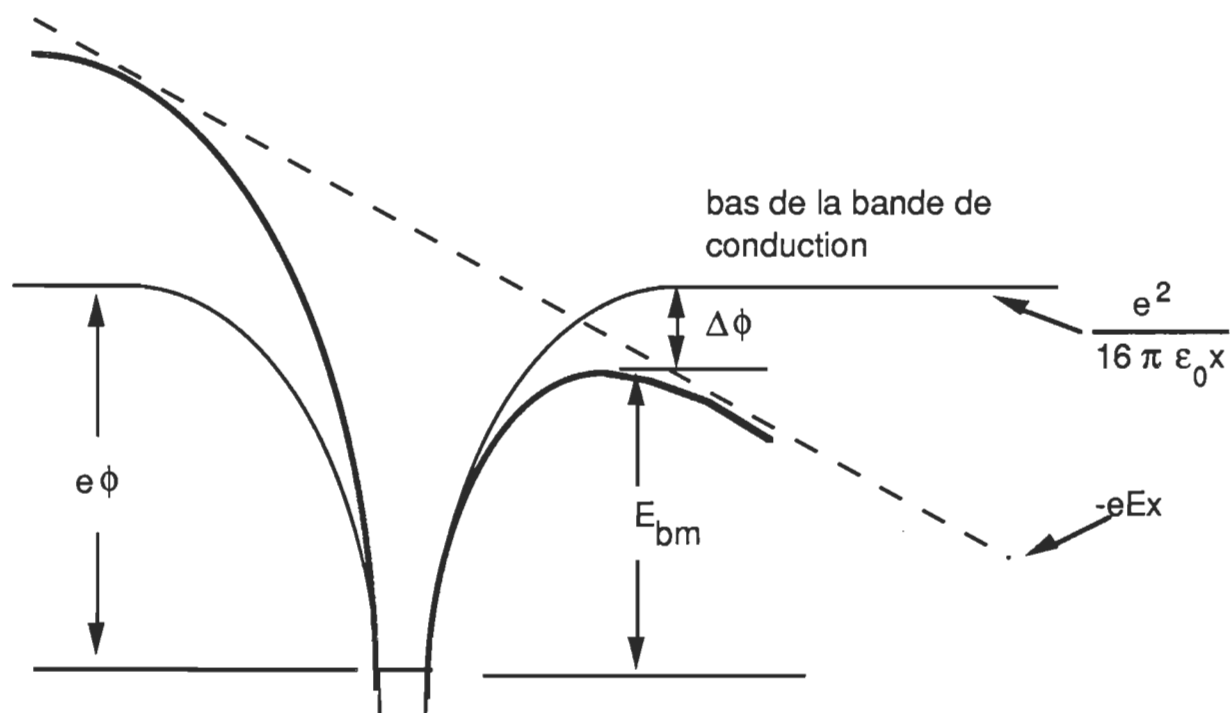


Figure 11: Energie potentielle des électrons en présence du champ électrique. Effet Poole-Frenkel.

L'effet Poole-Frenkel est défini comme étant l'abaissement de la barrière de potentiel dû à l'interaction électron-piège et au champ appliqué. Cet effet est donc analogue à celui de l'effet Schottky, sauf que ce dernier se produit dans le volume du matériau à étudier. Il est par conséquent intéressant de faire une étude comparative entre les deux mécanismes. La force d'attraction à l'origine de ces deux effets est due à l'interaction coulombienne entre un électron et une charge positive [42]. La charge est fixe dans le cas de Poole-Frenkel et mobile dans le cas de Schottky ce qui entraîne un abaissement de la barrière de potentiel deux fois plus grand pour Poole-Frenkel. Dans ce cas, la variation du courant en fonction de la tension a la forme suivante:

$$I = e\mu n_0 \frac{V}{d} \exp\left(-\frac{e\phi_{PF}}{kT}\right) \exp(\beta_{PF} V^{1/2}) \quad (26)$$

où

$$\beta_{PF} = \frac{e}{kT} \sqrt{\frac{e}{\pi\epsilon d}}$$

et rappelons que dans le cas de Schottky, elle s'écrit:

$$I = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_S}{kT}\right) \exp(\beta_S V^{1/2}) \quad (21)$$

où

$$\beta_S = \frac{e}{kT} \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon d}}$$

Les deux relations deviennent semblables lorsqu'on les

présentent sous une forme simplifiée, i.e. on obtient respectivement:

$$\frac{I}{V} \propto \exp(\beta_{PF} V^{1/2}) \quad (\text{Poole-Frenkel})$$

$$I \propto \exp(\beta_S V^{1/2}) \quad (\text{Schottky})$$

À partir de ε et de d , on calcule les valeurs théoriques de β_{PF} et β_S . Ces valeurs seront comparées aux valeurs expérimentales données par les pentes des courbes dans une représentation semi-logarithmique de I/V et de I en fonction de $V^{1/2}$ [43,44].

Comme l'effet Schottky est un phénomène lié à la surface de la jonction tandis que celui de Poole-Frenkel est un mécanisme lié au volume du matériau, on peut alors à partir du courant électrique distinguer un phénomène de l'autre. Soit une hétérostructure $M_1/\text{matériau}/M_2$ pour laquelle on substitue M_1 par une autre électrode formant le même contact rectifiant avec le matériau. Si la variation de la courbe $I-V$ change, on conclut que la conduction est conditionnée par l'effet Schottky. Par contre, si cette variation reste inchangée, le phénomène est lié au volume, et la conduction est conditionnée par l'effet Poole-Frenkel [44].

c. Effet tunnel

Passons maintenant à un effet particulier où les porteurs de charges ne passent pas par dessus la barrière mais à travers celle-ci. Dans une structure telle que M-I-M, M-I-S ou M-S, du point de vue mécanique classique, un électron ne peut en aucun cas traverser la barrière à l'interface. Mais, des calculs menés en mécanique quantique montrent que la probabilité pour qu'un électron passe à travers la barrière est non nulle. Ce phénomène est appelé effet tunnel.

Une des méthodes de calcul du courant tunnel est la théorie d'état stationnaire [45]. Cette théorie considère la fonction d'onde ψ comme étant unidimensionnelle et étendue sur toute la structure tunnel et que sa variation à l'intérieur de la barrière décroît de façon exponentielle (figure 12). A partir de l'équation de Schrödinger qui s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x,V) \psi(x) = E_x \psi(x) \quad (27)$$

où $\hbar = h/2\pi$, h est la constante de Planck, m , la masse de l'électron, $U(x)$, le potentiel électrostatique et E_x , la valeur propre de l'énergie suivant l'axe des x . On calcule la fonction d'onde qui s'exprime par la relation:

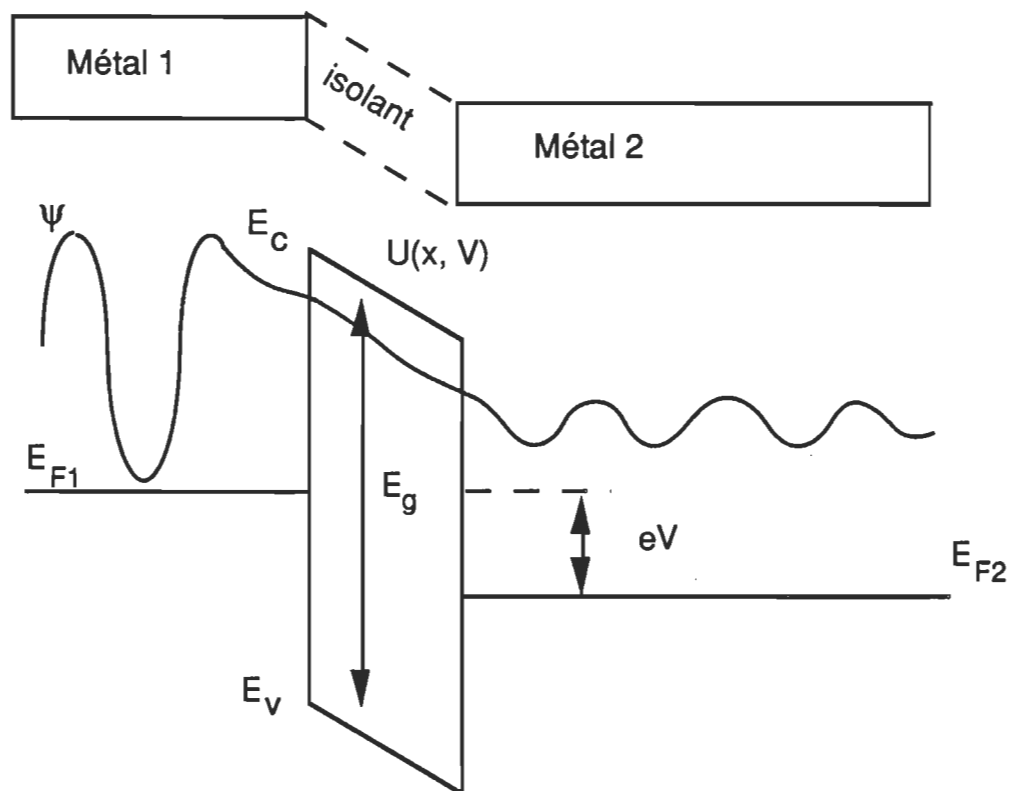


Figure 12: Fonction d'onde étendue sur toute la structure tunnel.

$$\psi(x,y,z) = \psi(x)\exp(iK_y y + iK_z z) \quad (28)$$

où K_y et K_z sont respectivement les composantes du vecteur d'onde suivant les axes y et z .

Cette fonction nous permettra par la suite de déterminer la probabilité de transmission $D(E_x, V)$ qui représente la fraction de l'onde incidente transmise dans la barrière d'énergie. Cette probabilité qui dépend de la forme de la barrière d'énergie permet de calculer la densité de courant. Elle se calcule facilement pour des barrières d'énergie simples de types carré et rectangulaire et elle devient fastidieuse à calculer pour des barrières qui dépendent des coordonnées spatiales comme pour les hétérostructures.

L'expression de la densité de courant j est donnée par la relation [46]:

$$j = \frac{4\pi m}{h^3} \int_0^\infty (f_1(E) - f_2(E)) dE \int D(E_x, V) dE_x \quad (29)$$

où $f_1(E)$ est la fonction de Fermi dans le premier métal et $f_2(E)$, la fonction de Fermi dans le second métal.

Cette expression est valable pour toutes les structures dont le problème principal est le calcul de la probabilité de transmission $D(E_x, V)$ qui est généralement déterminée par l'utilisation de l'approximation WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) [39]. L'expression de cette probabilité est donnée par l'équation suivante:

$$D(E_x, V) = -2 \int_0^L \frac{(2m)}{\hbar^2}^{1/2} (U(x, V) - E_x)^{1/2} dx \quad (30)$$

où L est l'épaisseur de la barrière d'énergie tandis que ϕ est la barrière de potentiel énergétique à l'interface métal-isolant.

La formulation mathématique du courant en fonction de la tension dépend du type de barrière énergétique, donc de la structure à étudier. En effet, pour une structure M-I-M [47], l'expression de la densité du courant j se présente comme suit: pour les faibles tensions, $V \approx 0$:

$$j = \left(\frac{e^2 V}{\hbar^2 L} \right) (2m\phi)^{1/2} \exp \left[-\frac{4\pi L}{\hbar} (2m\phi)^{1/2} \right] \quad (31)$$

pour les tensions intermédiaires, $V < \phi/e$:

$$j = \left(\frac{e}{2\pi\hbar L^2} \right) \left\{ \left(\phi - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{4\pi L}{\hbar} (2m)^{1/2} \left(\phi - \frac{eV}{2} \right)^{1/2} \right] \right\} - \left\{ \left(\phi - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{4\pi L}{\hbar} (2m)^{1/2} \left(\phi - \frac{eV}{2} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (32)$$

pour les tensions élevées, $V \gg \phi/e$:

$$j = \frac{2.2e^3 V^2}{8\pi\hbar\phi L^2} \exp \left[-\frac{8\pi d}{3\hbar e V} (2m)^{1/2} \phi^{3/2} \right] \quad (33)$$

Comme cet effet dépend de la barrière de potentiel énergétique à l'interface, il est donc intéressant de le comparer à l'effet Schottky. Bien que ces deux effets présentent des expressions différentes, ceux-ci sont des phénomènes limités par l'électrode. Pour distinguer entre les deux effets, on a recours à une étude en fonction de la température T . En effet, le courant dû à l'effet Schottky dépend de la température tandis que celui dû à l'effet tunnel n'en dépend pas. En traçant le logarithme de I/T^2 en fonction de $1/T$, pour différentes tensions on déduit que si la variation présente des droites de pentes différentes, le phénomène est conditionné par l'effet Schottky alors que si cette variation est constante, le phénomène dominant est l'effet tunnel [47].

Si on considère que l'émission se fait aussi par effet tunnel, alors l'expression du courant en fonction de la tension

sera dans ce cas une combinaison du courant dû à la fois à la structure de la cellule (M-S, M-I-S ou S-S) et à celui du courant tunnel. L' expression du courant s'écrit [48]:

$$I = I_{\text{tunnel}} [\exp(e(V - IR_s)/nkT)-1] + \frac{V - IR_s}{R_{\text{sh}}} \quad (34)$$

d. Courant limité par la charge d'espace (CLCE) [21]

Les CLCE sont souvent utilisés pour étudier les propriétés de volume dans certains matériaux. En effet, par injection des porteurs de charges (électrons ou trous) à partir de l'électrode, on peut augmenter leur conductivité électrique. Cette étude nous permet aussi d'avoir plus d'informations sur l'existence des pièges et leur emplacement dans la bande interdite de ces matériaux.

Le phénomène de conduction limité par la charge d'espace s'observe généralement dans les isolants et les semi-conducteurs dans lesquels on ne considère que l'injection d'un seul type de porteur de charges. Pour bien comprendre ce phénomène, on prend le cas d'une diode à vide à cathode chaude sous tension [49] (figure 13). Lorsqu'on chauffe la cathode, les électrons sont émis dans le vide et ils sont entraînés sous l'action de l'application du champ électrique. Ainsi, il se forme une densité de charges volumique entre la cathode et l'anode.

Les nouveaux électrons émis subissent alors des forces de répulsion de la part des électrons déjà existants entre les électrodes, ils sont donc à peine capables de s'échapper de la cathode. Ceci entraîne un champ faible et une densité élevée proche de cette électrode. Le courant est alors limité par cette charge d'espace formée proche de la cathode. Le même phénomène se passe dans les isolants et les semi-conducteurs [50]. Les électrons injectés, à partir de l'électrode, forme une charge d'espace dans la bande de conduction du matériau considéré.

Le CLCE est un phénomène "limité par le volume" donc conditionné par l'existence de différents types de distributions de pièges dans la bande interdite de ces matériaux. La relation entre le courant et la tension dépendra de ces distributions.

1. Matériaux sans piège (cas idéal)

La densité de courant est régie par l'équation de Mott et Gurney dont la variation est en V^2 [21,40,50]:

$$j = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (35)$$

Si, à faible tension, la densité p_0 de trous libres générés thermiquement est plus grande que la densité de

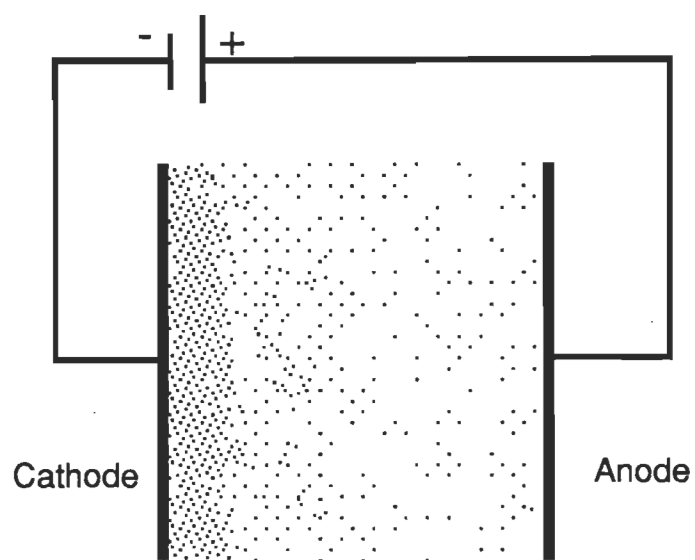


Figure 13: Schéma d'une diode à vide.

porteurs injectés, la densité de courant suit la loi d'Ohm, c'est-à-dire

$$j = e p_0 \mu \frac{V}{L} \quad (36)$$

Lorsque la tension augmente, la densité de charges injectés augmente aussi et devient plus grande que p_0 . A partir d'une certaine tension, le courant devient limité par la charge d'espace. Cette tension est appelée tension de transition et s'exprime par la relation:

$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{e p_0 L^2}{\epsilon}$$

2. Pièges répartis sur des niveaux discrets

i. Piège peu profond

Un piège peu profond est un piège ayant un niveau d'énergie E_t situé au-dessus du niveau de Fermi E_F et vérifie la relation:

$$E_t - E_F \gg kT$$

La fonction de distribution $h(E)$ de la densité de pièges est donnée par l'équation:

$$h(E) = H_a \delta(E_t - E) \quad (37)$$

où H_a est la densité de pièges et δ , la fonction delta de Dirac.

La densité des trous piégés à l'équilibre thermodynamique p_{to} est donnée par l'expression:

$$p_{to} = \frac{H_a}{1 + \exp[(E_{F_{po}} - E_t)/kT]} \quad (38)$$

$E_{F_{po}}$ étant le niveau de Fermi à l'équilibre.

La densité de pièges non remplis est donnée par l'expression:

$$H_a - p_{to} = \frac{H_a}{1 + \exp[(E_t - E_{F_{po}})/kT]} \quad (39)$$

Dans ces conditions la densité de courant s'exprime par l'équation:

$$j = \frac{9}{8} \epsilon \mu \theta \frac{V^2}{L} \quad (40)$$

avec,

$$\theta = \frac{p}{p + p_t} = \frac{N_v}{N_t} \exp[-(E_v - E_t)/kT]$$

p correspond au porteur de charges libre tandis que p_t correspond à celui de porteur de charges piégé. E_v est l'énergie du haut de la bande de valence.

Ce rapport θ est de 1, pour $p_t = 0$, et peut avoir des valeurs plus petites que 10^{-7} [50]. La tension de transition devient alors,

$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{e p L^2}{\theta \epsilon}$$

Si on a plusieurs niveaux de pièges peu profonds, les niveaux dont le rapport θ est le plus petit dominant la densité de courant.

A partir de la tension V_{TFL} (tension de remplissage de tous les pièges), tous les niveaux de piège sont remplis et le courant suit la loi de Mott et Gurney. Cette tension s'exprime par l'expression:

$$V_{TFL} = \frac{e H_a L^2}{2 \epsilon}$$

Ce cas est illustré dans la figure 14.

ii. Piège profond

Un piège profond est un piège dont le niveau d'énergie se trouve au-dessous du niveau de Fermi et vérifie la relation:

$$E_t - E_F \ll kT$$

La densité de pièges non remplis s'écrit:

$$H_a - p_{to} = H_a \exp[(E_{F_{po}} - E_t)/kT] \quad (41)$$

Dans ce cas tous les porteurs injectés vont remplir les pièges et à V_{TFL} tous les pièges seront remplis. Cette tension sera considérée comme une tension de transition entre la variation de la densité de courant ohmique et CLCE qu'on exprime par la relation:

$$V_{TFL} = \frac{e (H_a - p_{to}) L^2}{2 \epsilon}$$

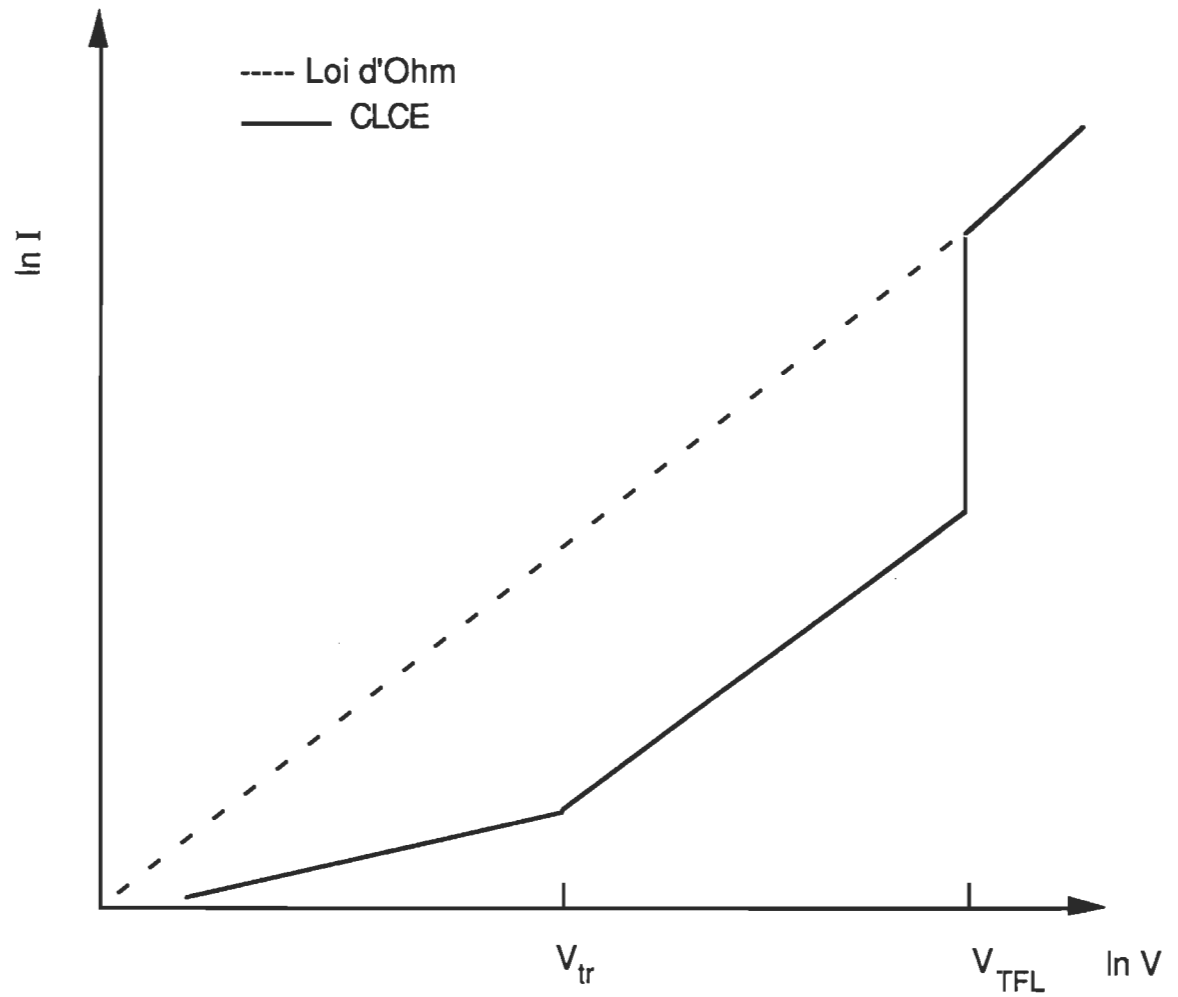


Figure 14: Représentation logarithmique de I en fonction de V .
Pièges peu profonds.

La variation du courant en fonction de la tension dans une échelle logarithmique est représentée sur la figure 15 [50].

3. Distribution exponentielle de pièges

La distribution exponentielle de pièges s'exprime par:

$$h(E) = \frac{H_a}{kT_c} \exp\left(-\frac{E}{kT_c}\right) \quad (42)$$

où H_a est la densité de pièges et T_c , la température caractéristique de la distribution.

La densité de courant dans ce cas est donnée par la loi de Mark et Helfrich [51]:

$$j = e^{1-l} \mu N_v \left[\frac{2l+1}{l+1} \right]^{l+1} \left[\frac{l}{l+1} \frac{\varepsilon}{H_a} \right]^l \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}} \quad (43)$$

où $l = T_c/T$.

Pour une telle distribution et en considérant le cas particulier $l=1$, on se ramène à une variation de type:

$$j \propto \frac{V^2}{L^3}$$

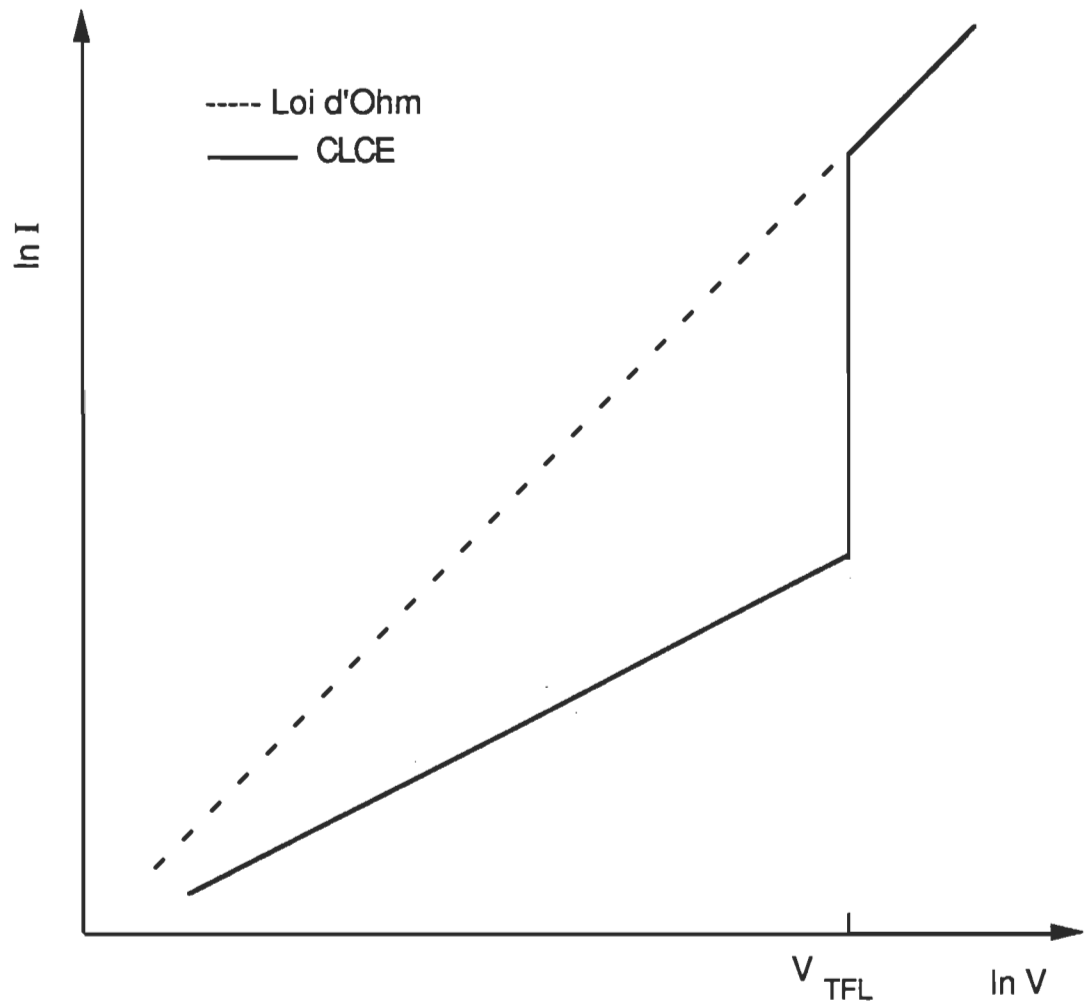


Figure 15: Représentation logarithmique de I en fonction de V .
Pièges profonds.

et dans ce cas, cette variation sera commune à la distribution discrète et à la distribution exponentielle. Pour distinguer entre ces deux distributions, on représente le $\ln j$ en fonction de $1/T$. Il est évident que les deux variations donnent des droites (figure 16) dont la pente et l'intersection avec l'axe des ordonnées sont présentées dans le tableau 1 [51]:

On remarque que la pente dans le cas d'une distribution discrète est constante ce qui donne des droites parallèles. Tandis que dans le cas de la distribution exponentielle, elle est fonction de la tension ce qui explique les droites concourantes.

Tableau 1: Expressions de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

Distribution de pièges	Pente	Abscisse à l'ordonnée
Discrète	$-\frac{E_v - E_t}{k}$	$\ln \left(\frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{N_v}{H_a} \frac{V^2}{L^3} \right)$
Exponentielle	$T_c \ln \left(\frac{\epsilon V}{e L^2 N_v} \right)$	$T_c \ln \left(\frac{e \mu N_v V}{L} \right)$

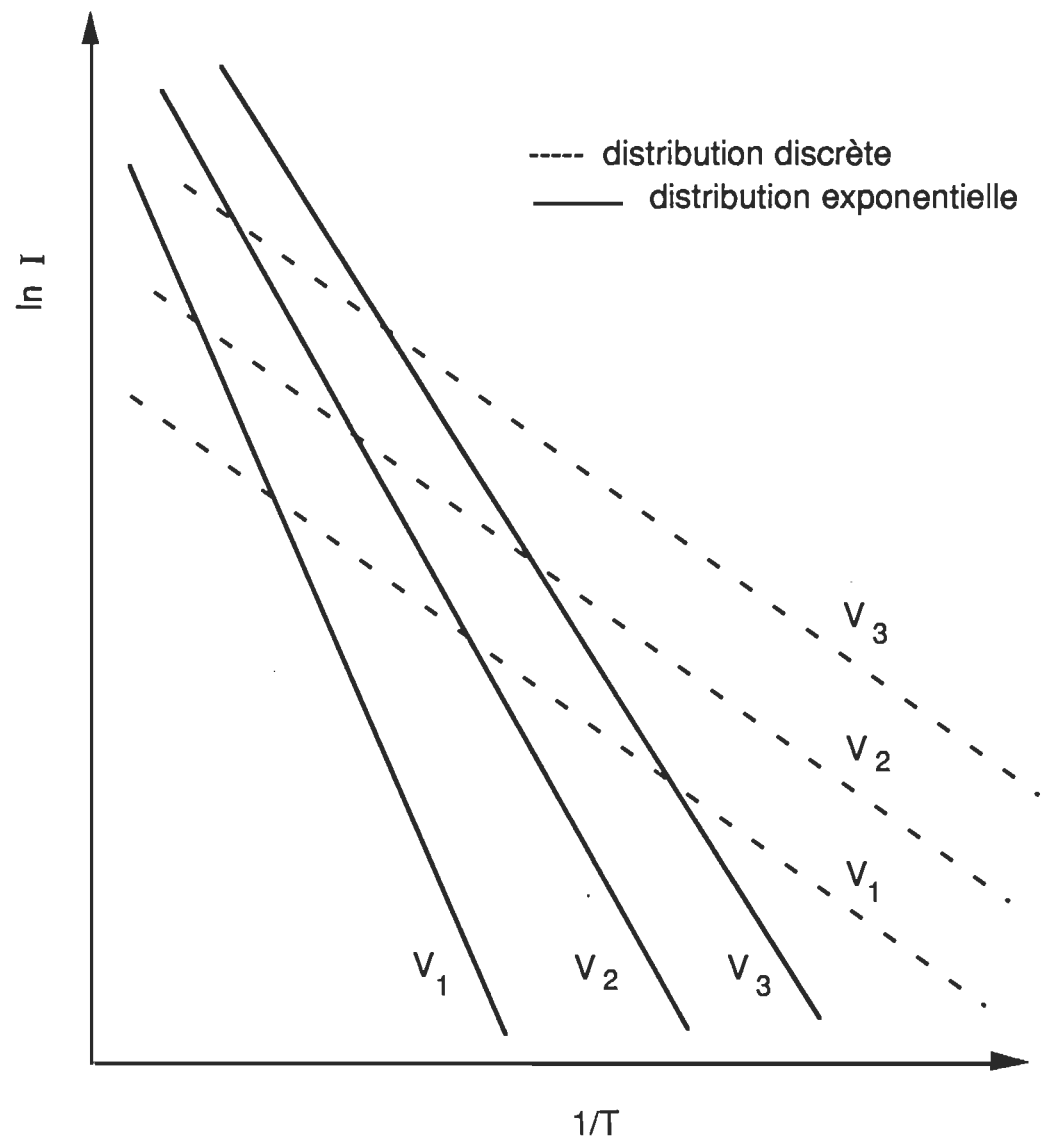


Figure 16: Représentation semi-logarithmique de I en fonction de $1/T$.

4. Distribution gaussienne de pièges [21]

La distribution gaussienne s'exprime par:

$$h(E) = \frac{H_a}{(2\pi)^{1/2}\sigma_t} \exp\left[-\frac{E - E_{tm}}{2\sigma_t^2}\right] \quad (44)$$

$(2\pi)^{1/2}$ est un facteur de normalisation, E_{tm} représente le niveau d'énergie des porteurs piégés au maximum de la densité de pièges et σ_t est l'écart de la fonction gaussienne.

On envisage deux cas.

i. Piège peu profond

Le niveau d'énergie de ces pièges E_{tm} doit être inférieur au niveau de Fermi E_F ($E_{tm} < E_F$). Dans ce cas la densité de courant s'exprime par la relation:

$$j = \frac{9}{8} \epsilon \mu \theta_g \frac{V^2}{L^3}$$

Cette expression est similaire à celle des pièges répartis sur des niveaux discrets, sauf que θ est remplacée par θ_g qui s'exprime par:

$$\theta_g = \frac{N_v}{H_d} \exp \left[- \frac{E_{tm}}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_t}{kT} \right)^2 \right]$$

ii. Piège profond

Le niveau d'énergie de ces pièges E_{tm} doit être supérieur au niveau de Fermi E_F ($E_{tm} > E_F$). Dans ce cas la densité de courant s'exprime par la relation:

$$j = e^{1-m} \mu N_v \left[\frac{2m+1}{m+1} \right]^{m+1} \left[\frac{m}{m+1} \frac{\varepsilon}{H'_a} \right]^m \frac{V^{m+1}}{L^{2m+1}} \quad (45)$$

avec

$$H'_a = \frac{H_a}{2} \exp \left(\frac{E_{tm}}{mkT} \right)$$

et

$$m = \left(1 + \frac{2 \pi \sigma_t^2}{16 k^2 T^2} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Cette expression est analogue à celle d'une distribution exponentielle mais avec des paramètres différents. Pour distinguer entre les deux distributions exponentielle et gaussienne, on doit utiliser la méthode du courant stimulé thermiquement (TSC) en fonction de la tension appliquée pour différentes températures [52].

CHAPITRE III

MATERIEL ET METHODES

A. MATERIAUX

La chlorophylle a nous a été fournie, sous atmosphère d'argon, par la compagnie Sigma, St-Louis, MO. Le solvant utilisé est l'isooctane distillé, acheté de la compagnie Aldrich Chemical Co., Montréal. L'aluminium et l'argent purs à 99.999% ont été obtenus de la compagnie Johnson Mathey, Brampton, Ontario.

Des lamelles de verre commerciales ayant une surface conductrice Nesatron (oxyde d'indium dopé d'étain, ITO), de résistance de $20 \Omega/\square$ et de transparence de 90 %, ont été fournies par PPG Glass Industries, Pittsburgh, PA. Le chlorure de cadmium, le sulfure et le diméthylsulfoxyde ont été obtenus de la compagnie Fisher Scientific Co., Montréal.

B. PREPARATION DES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES

La préparation d'une cellule photovoltaïque a été effectuée selon le protocole suivant:

Obtention de l'électrode par évaporation d'aluminium

On place une lamelle de verre, nettoyée délicatement selon une procédure bien établie [53], dans un évaporateur de type "sputtering" (DENTON DV-502 A). On évapore sur cette lamelle, sous un vide d'environ 10^{-4} Torr, une électrode d'aluminium ayant une épaisseur de ≈ 100 Å et une transparence $\approx 25\%$.

Electrodéposition de l'électrode de CdS

Le sulfure de cadmium est déposé sur les lamelles d'ITO selon la méthode utilisée par Baranski et al. [54] dont le principe est donné en détail dans le travail de Baddou [55].

Electrodéposition des films de Chl *a*

Dans un ballon jaugé, on dissout 1 mg de microcristaux de Chl *a* dans 5 ml d'iso-octane puis on plonge le ballon dans un bain ultra-son dont la température est maintenue constante ($\approx 10^\circ\text{C}$). Il est à noter que l'on utilise uniquement les solutions qui sont homogènes et qui présentent un rapport entre les absorbances à 745 nm (Chl *a* microcristalline) et à 660 nm (Chl *a* monomère) plus grand que 5 (figure 17).

Les lamelles sur lesquelles on dépose une électrode d'Al ou de CdS sont placées dans une cellule déjà remplie de la solution de

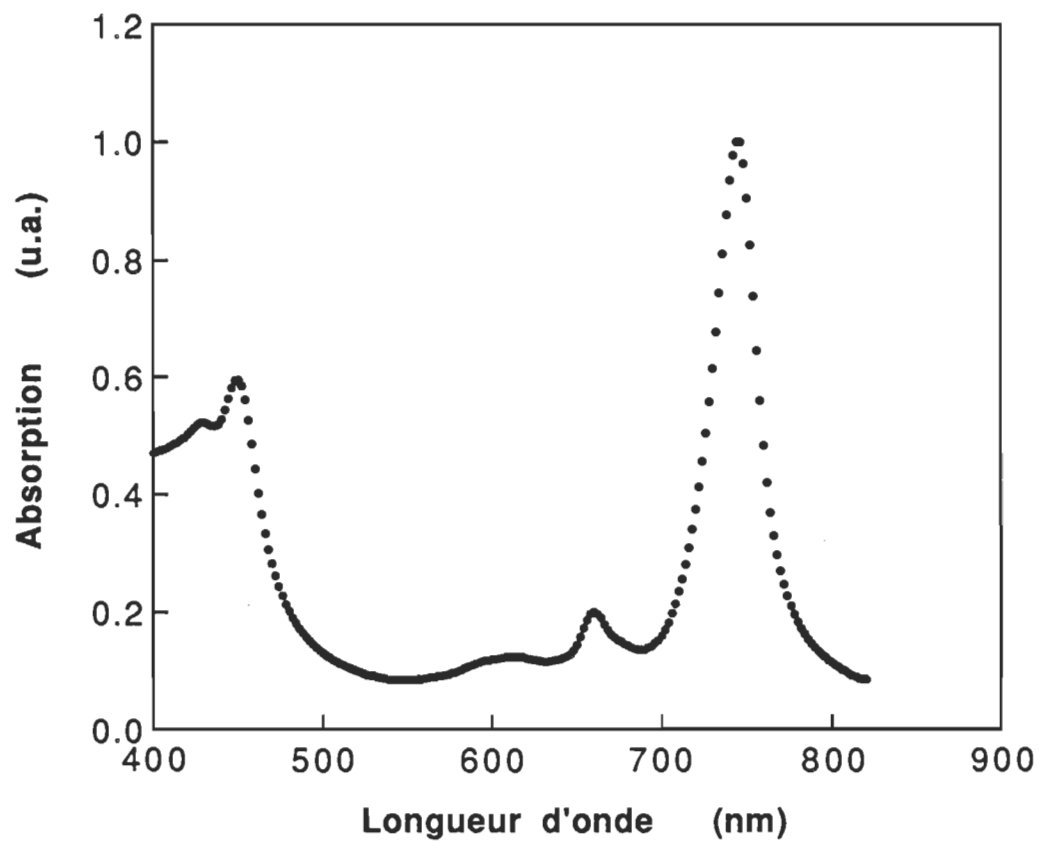


Figure 17: Spectre d'absorption de la chlorophylle a dans une solution d'iso-octane.

Chl *a* microcristalline [56]. Par la suite, on applique un champ électrique de $3 \cdot 10^5$ V/m pendant 5 min de telle sorte que l'électrode (Al, CdS) représente la cathode et que l'anode soit représentée par une plaque d'acier inoxydable. Etant donné que pour 1000 Å d'épaisseur du film de Chl *a* microcristalline l'absorption est d'environ 1, cette opération d'électrodéposition est répétée jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée du film de Chl *a*.

Obtention de l'électrode par évaporation d'argent

Pour compléter les cellules en "sandwich" on évapore, de la même façon que pour l'aluminium, une électrode d'argent au-dessus du film de Chl *a*. L'épaisseur de la couche d'argent est de ≈ 100 Å ce qui donne une transparence de $\approx 25\%$. Dans la figure 18, on représente une coupe des deux types de cellules Al/Chl *a*/Ag et CdS/Chl *a*/Ag.

C. SYSTEME DE MESURE

Les mesures du courant en fonction de la tension en obscurité, en présence de la lumière et en fonction de la température, ont été obtenues à partir du montage illustré à la figure 19. Les cellules fabriquées sont mises sur un porte-échantillon, puis placées dans une cage de Faraday afin qu'elles soient isolées de toute perturbation électrique extérieure. La cellule est polarisée à partir d'une carte

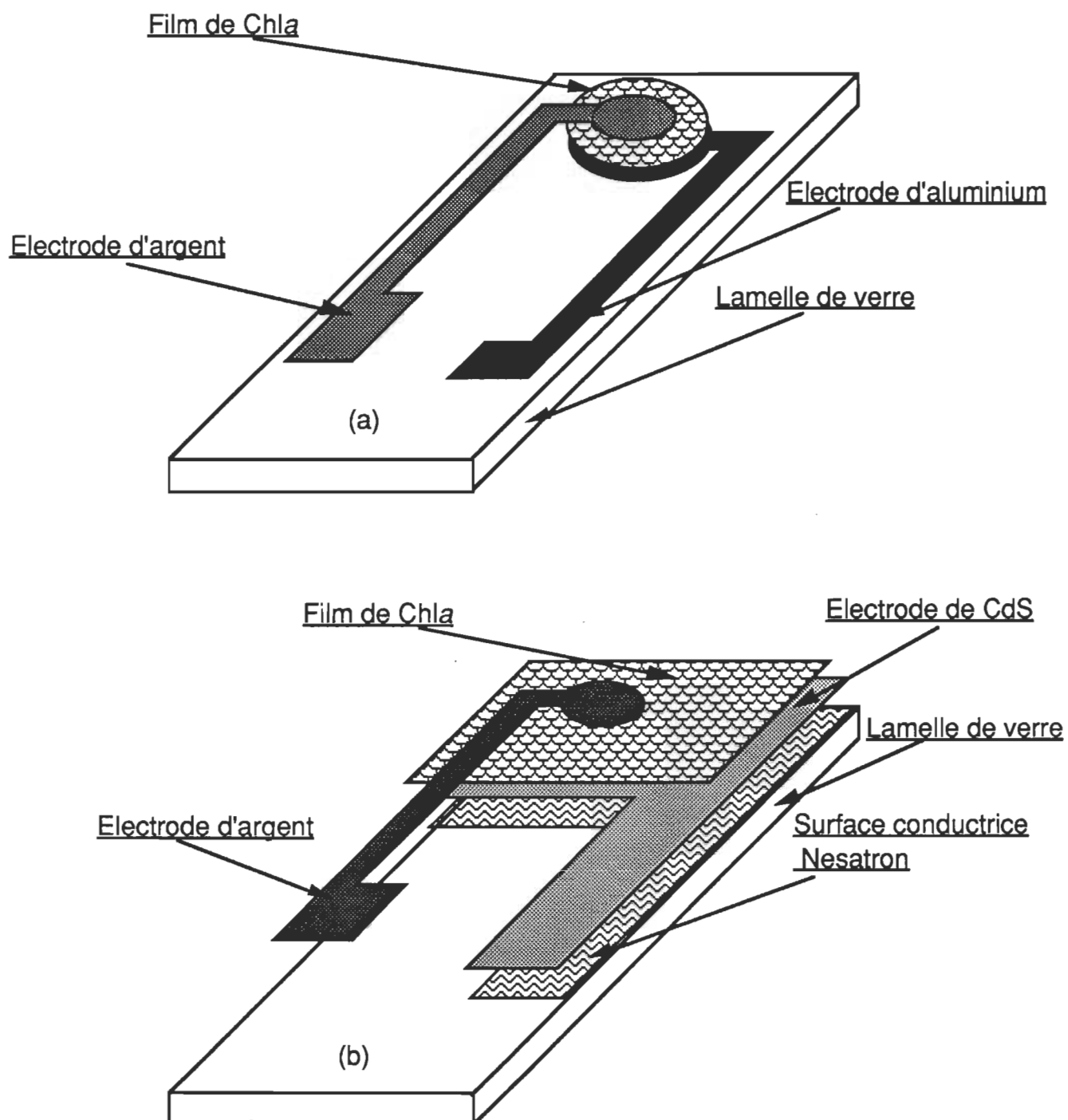


Figure 18: Architecture d'une cellule photovoltaïque. (a) Al/Chla/Ag et (b) CdS/Chla/Ag.

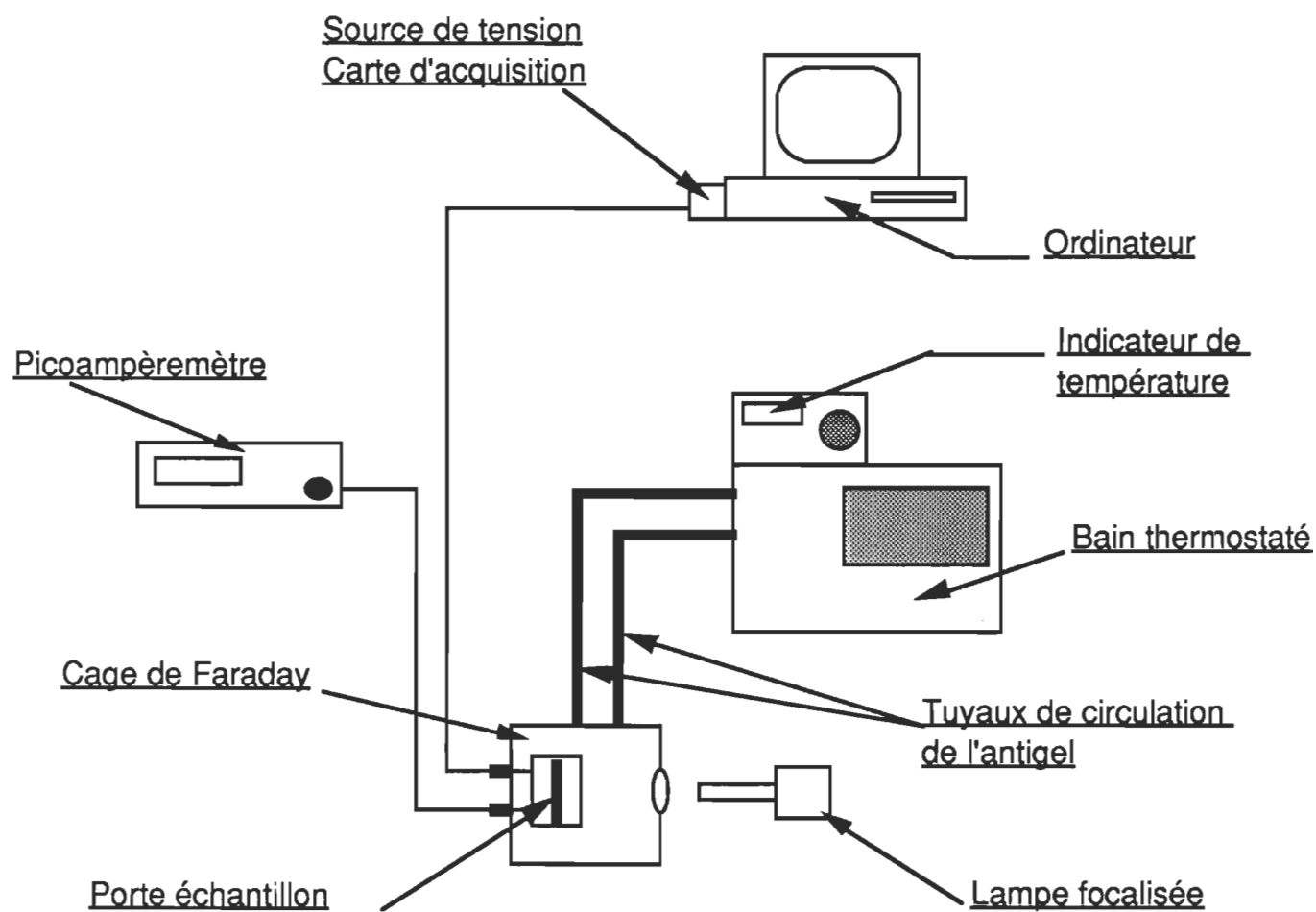


Figure 19: Système de mesure pour les courbes I-V en fonction de la température.

d'interface ADALAB connectée à un micro-ordinateur Apple II qui sert aussi à l'acquisition des données. La tension appliquée à l'électrode d'aluminium est une rampe de tension en DC réglée à 1 mV/s. Le courant est mesuré à l'aide d'un picoampèremètre de type Keithley 485 (Keithley Instruments, Inc , Cleveland, OH) connecté à l'électrode d'Ag. Afin d'éviter le claquage des cellules, la tension appliquée est comprise entre -2 V et +2 V.

La source lumineuse est une lampe de tungstène-halogène de 50 W alimentée par une source de tension (Oriel Corp., Stamford, CT). Cette lumière traverse un monochromateur (Jobin-Yvon H20 visible) pour être par la suite focalisée sur le porte-échantillon. L'énergie lumineuse émise est mesurée à l'aide d'une photodiode reliée à un radiomètre (United Detector Technology, model 80 X, Santa Monica, CA).

La variation de la température est obtenue à partir d'un bain thermostaté (NESLAB Instruments Inc., model RTD-4DD, Etobicoke, Ontario). Ce bain permet de varier la température dans une plage s'étendant de -25°C à +100°C $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Le refroidissement ou l'échauffement de l'échantillon se fait par l'intermédiaire d'un antigel standard qui circule dans des tuyaux en plastique reliant le bain à la cage de Faraday. Le tout est isolé thermiquement afin de maintenir une température stable. La température est obtenue à partir d'un thermocouple plongé dans le réservoir du bain. Cette température est étalonnée à l'aide d'une résistance RTD (Resistor Temperature Detector) placée sur le porte-échantillon.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

A. ANALYSE DE LA REPONSE ELECTRIQUE EN ABSENCE DE LA LUMIERE

Dans le présent chapitre, on étudie deux sortes de cellules photovoltaïques de type sandwich, soient Al/Chl *a*/Ag (type A) et CdS/Chl *a*/Ag (type B). Cette étude nous permettra d'étudier l'effet de l'électrode sur la réponse électrique des cellules à base de chlorophylle *a*, en présence d'une couche d'oxyde d'aluminium Al₂O₃ (type A) et en son absence (type B). Par ailleurs, cette étude nous permettra d'une part, de déterminer les paramètres électriques, p. ex. le facteur d'idéalité (n), la résistance série (R_s), la résistance shunt (R_{sh}), le courant de saturation (I_{sat}) et d'autre part, de faire apparaître les différents mécanismes de conduction qui sont mis en jeu.

Nous reportons sur la figure 20 a et b la caractéristique I-V des cellules de types A et B. Avant de procéder à l'exploitation de ces courbes, on remarque que celles-ci ne passent pas par l'origine et qu'elles présentent un courant et une tension à l'obscurité. Ce phénomène est appelé "effet de batteries" [57]. Le courant et la

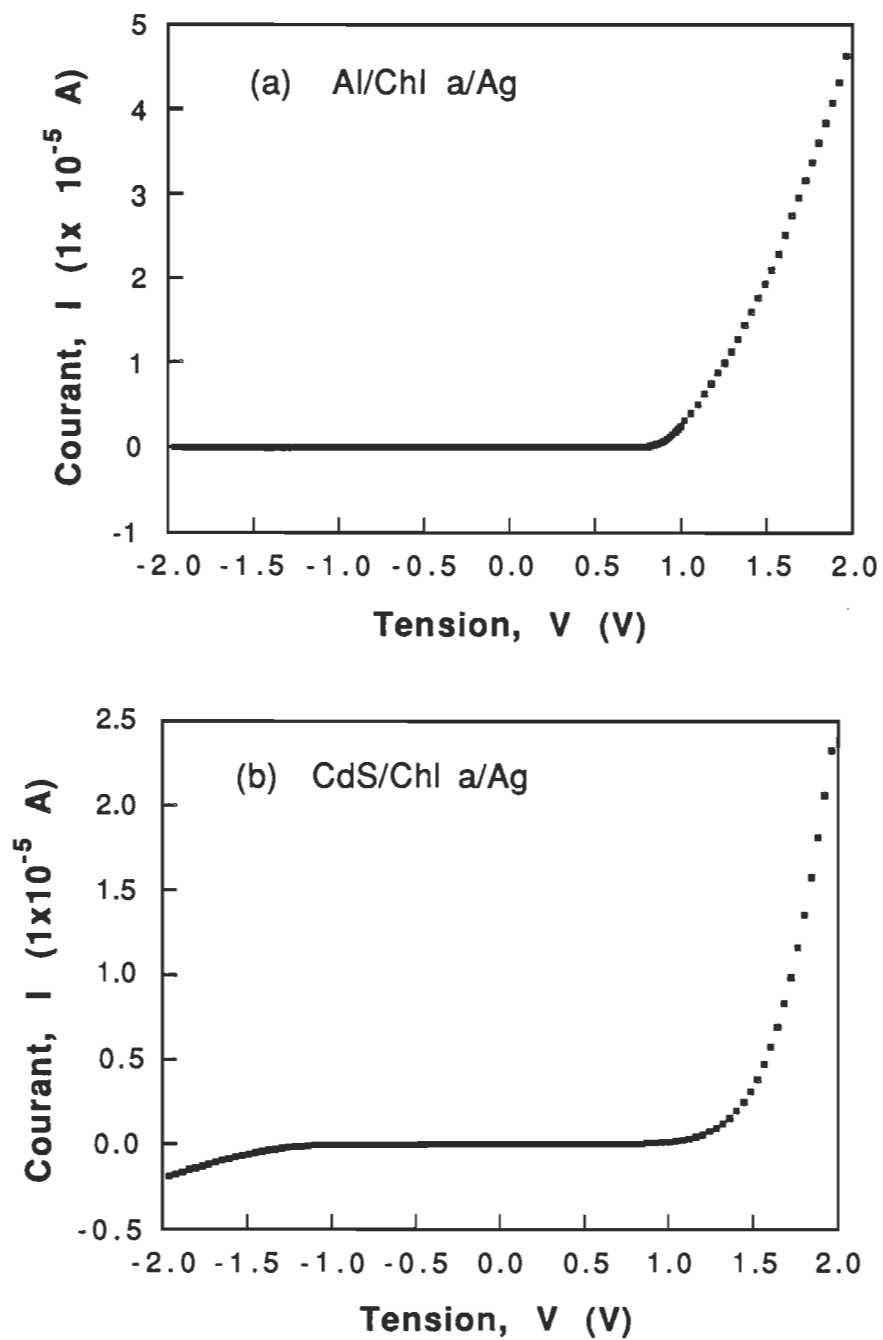


Figure 20: Caractéristiques I-V des cellules photovoltaïques.

tension à l'obscurité sont respectivement de l'ordre de 5 nA et 500 mV pour les cellules de type A, alors que ces valeurs sont respectivement de l'ordre de 0.1 nA et 200 mV pour les cellules de type B. Ce phénomène observé à l'obscurité montre que les jonctions ne sont pas en équilibre électrique dans les deux types de cellules. Nous étudierons de près ce phénomène ultérieurement (chap.IV, section A-a).

Pour se ramener au modèle de Shockley pour lequel la courbe I-V passe par l'origine, on doit retrancher des valeurs expérimentales, soit le courant à l'obscurité (I_{obs}), soit la tension à l'obscurité (V_{obs}). La soustraction de V_{obs} de la tension appliquée (V) [58] supprime une grande partie de la région des faibles tensions dans laquelle l'effet de R_{sh} apparaît et ceci permet de déterminer la variation du courant en fonction de la tension où intervient uniquement l'effet de R_s . Les cellules qui feront l'objet de cette étude sont équivalentes à des condensateurs plans réels présentant des courants de fuite [33]. Ces courants de fuite sont liés à R_{sh} et le retrait de V_{obs} n'est pas recommandé puisqu'on néglige ainsi l'effet de R_{sh} . Par analogie avec l'étude en présence de la lumière, les cellules présentent par ailleurs un courant de court-circuit I_{obs} et une tension en circuit ouvert V_{obs} . Dans l'étude de la courbe I-V, on ne tiendra compte que de la composante du courant. La composante I_{obs} s'ajoutera ainsi à l'expression du courant en fonction de la tension et l'équation (8) devient:

$$I_{\text{Shockley}} = I - I_{\text{obs}} \quad (46)$$

Pour la suite, on ne considérera que la caractéristique $(I - I_{\text{obs}})$ -V en polarisation directe. Dans les figures (21 a) et (21 b), on donne les représentations logarithmique et semi-logarithmique de cette caractéristique pour les deux types de cellules. L'allure de ces deux graphes montre un bon accord avec les variations obtenues par le modèle de Shockley, (fig. 7, page 29).

a. Analyse numérique de la courbe I-V

Comme il apparaît sur la figure 6 (page 28), le circuit électrique équivalent est valable autant pour les cellules photovoltaïques à base de semi-conducteurs inorganiques que pour celles à base de matériaux organiques. A l'examen de ce circuit électrique, l'analyse de la caractéristique I-V nécessite la connaissance des paramètres I_{sat} , n , R_s , R_{sh} . Ces paramètres nous permettront de préciser les limites d'application de ce modèle et pourront nous renseigner sur les facteurs limitant les performances de nos cellules.

1. Influence des paramètres I_{sat} , n , R_s et R_{sh} sur la caractéristique I-V

Afin d'analyser correctement la caractéristique I-V, on doit d'abord, par simulation numérique, voir l'effet que

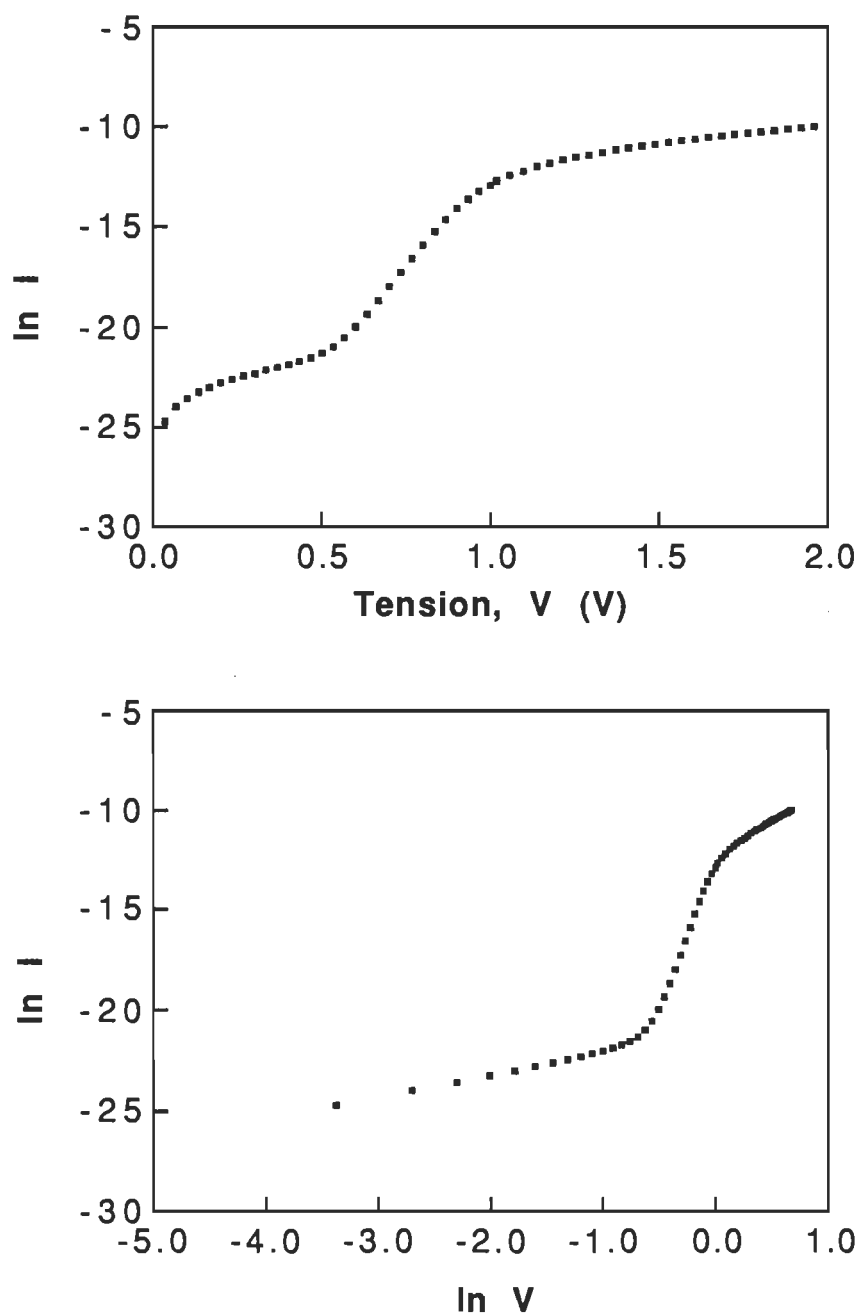


Figure 21: (a) Représentations semi-logarithmique et logarithmique du courant I en fonction de la tension V d'une cellule de type Al/Chl a/Ag.

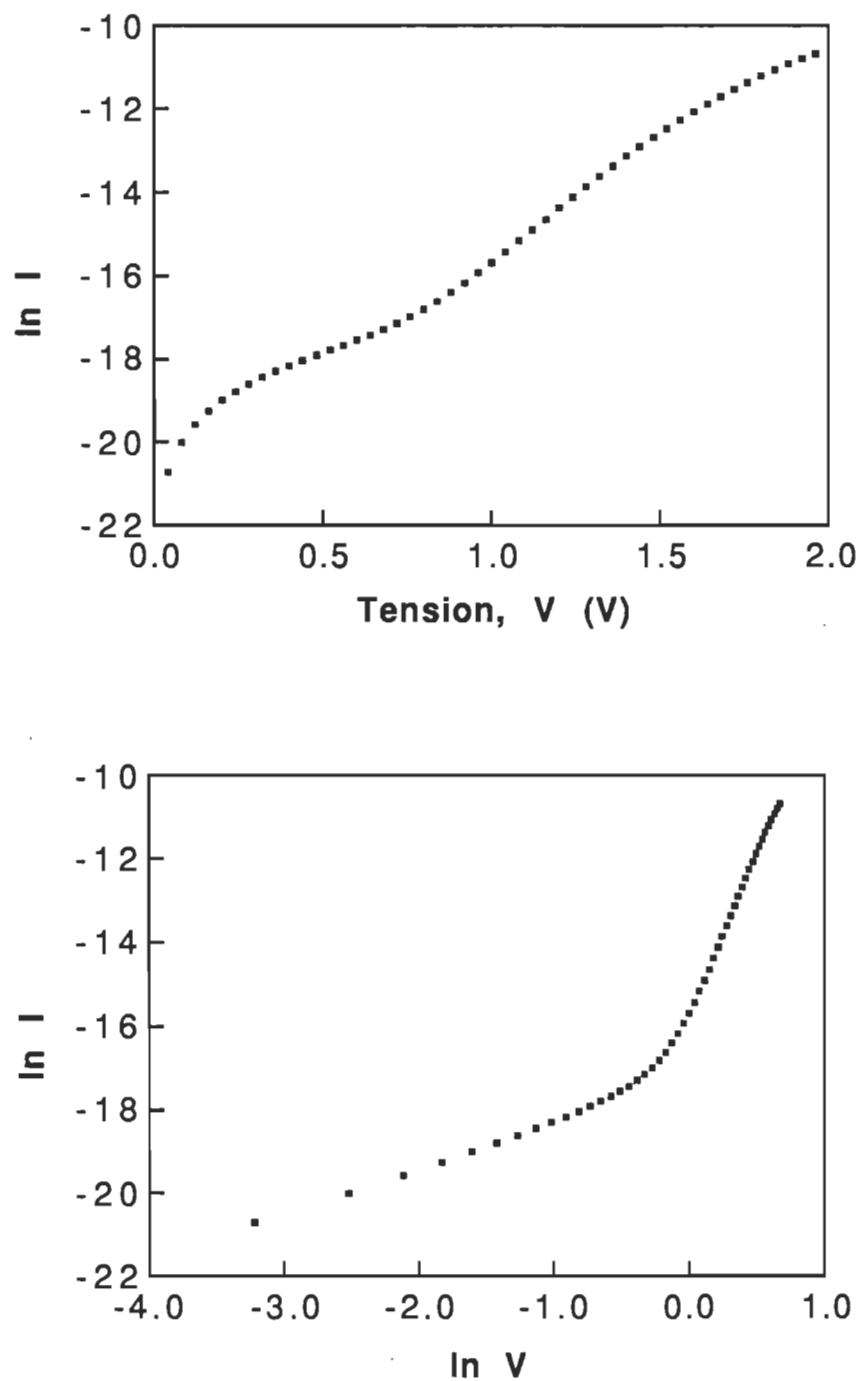


Figure 21: (b) Représentations semi-logarithmique et logarithmique du courant I en fonction de la tension V d'une cellule de type CdS/Chl a /Ag.

peut introduire chacun de ces paramètres sur la réponse électrique. La courbe calculée pour les paramètres $n = 2$, $R_s = 1 \times 10^4 \Omega$, $R_{sh} = 1 \times 10^{10} \Omega$ et $I_{sat} = 1 \times 10^{-14} A$, est obtenue grâce à la méthode de Newton-Raphson [59] qui permet de déterminer le zéro de l'équation (8). Cette courbe représentée sur la figure (22 a) possède deux types de variation: une variation linéaire dans la région des faibles tensions et dans la région de la polarisation inverse, et une variation non linéaire dans la région des tensions élevées. Dans les figures (22 b) et (22 c), on donne les représentations semi-logarithmique (semi-log) et logarithmique (log-log) correspondantes.

Afin de mettre en évidence l'influence des paramètres sur chacune des régions de la courbe I-V, on est amené à reconstituer le modèle régi par l'équation (8) (page 26), à partir du modèle de base d'une cellule photovoltaïque idéale. La caractéristique I-V de ce modèle est donnée par l'équation (6) (page 18). Nous reportons sur la figure 23 les graphes de la caractéristique I-V, $\ln I$ -V et $\ln I$ - $\ln V$. Intéressons-nous à l'effet de chacun de ces paramètres sur la courbe I-V. On ne considérera que la représentation semi-logarithmique où l'effet des paramètres est significatif.

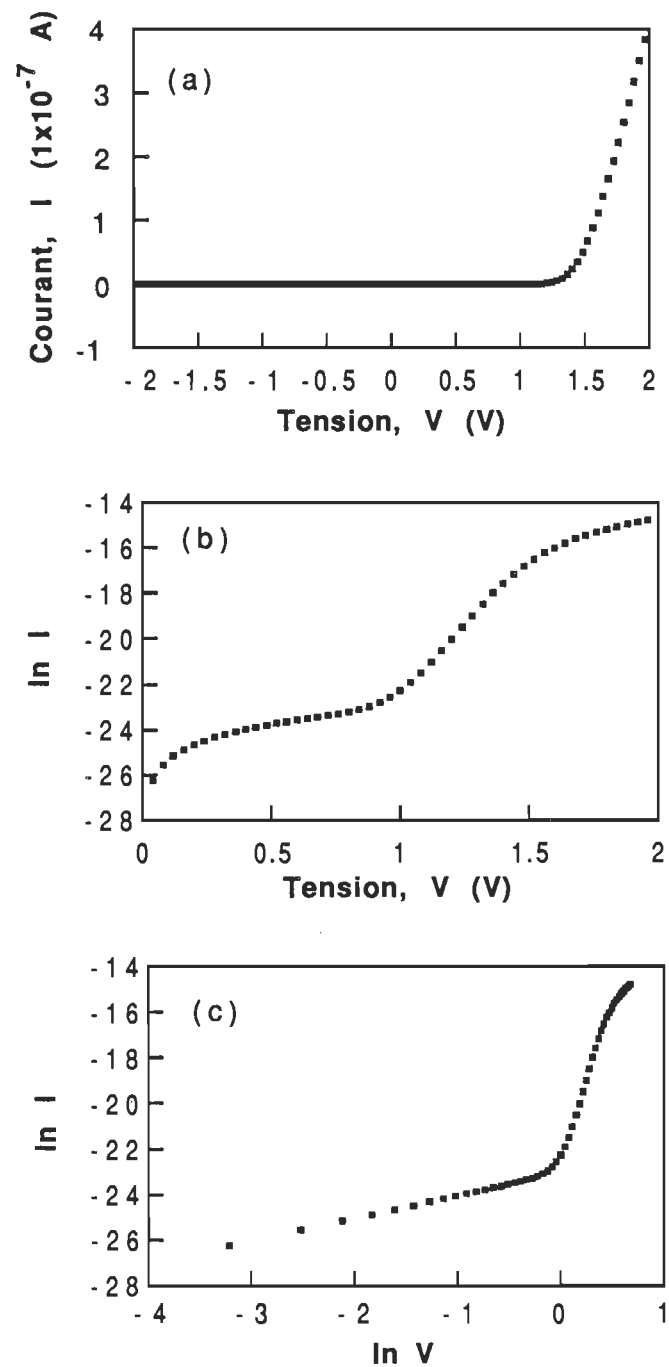


Figure 22: Caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque réelle calculée par la méthode de Newton-Raphson. (a) En échelle linéaire; (b) en échelle semi-log; (c) en échelle log-log.

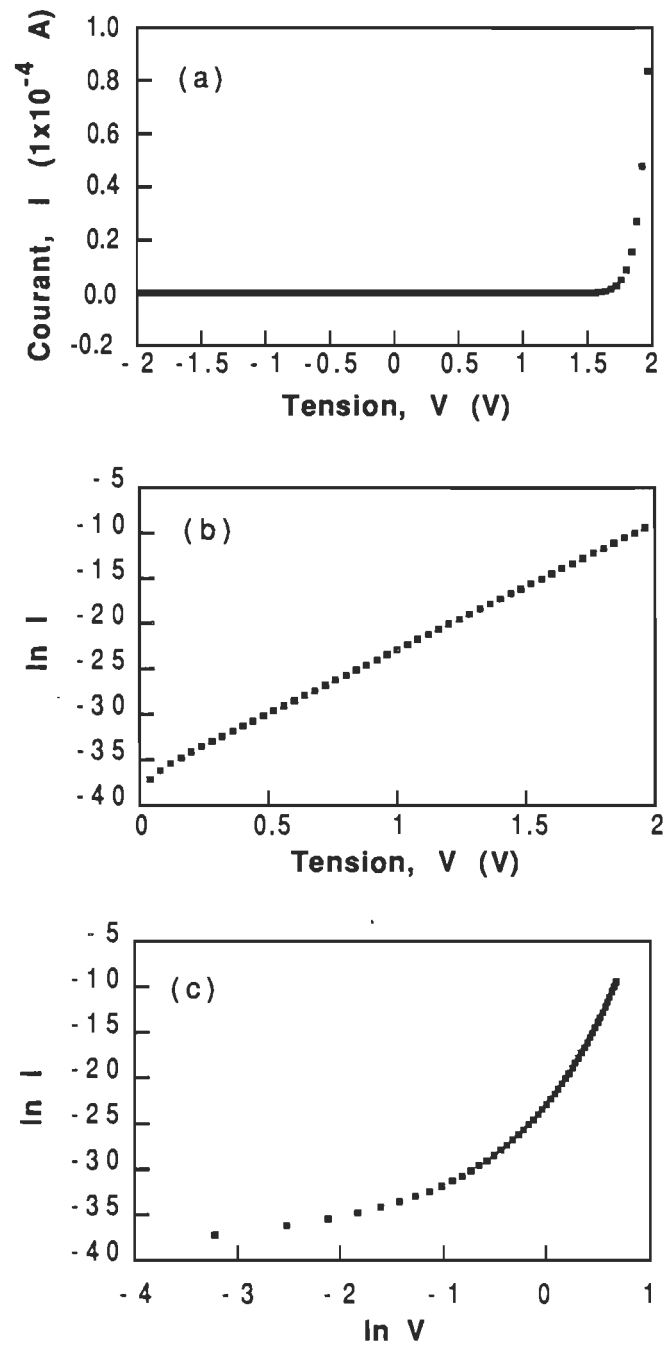


Figure 23: Caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque idéale calculée par la méthode de Newton-Raphson. (a) En échelle linéaire; (b) en échelle semi-log; (c) en échelle log-log.

i. Facteur d'idéalité, n

Dans l'équation (6), on introduit le facteur n que l'on fait varier de 2 à 5. On remarque que l'augmentation de n , se traduit par une déformation dans la région des faibles tensions et par une diminution de la pente de la région linéaire dans une représentation semi-logarithmique (figure 24). Ce résultat montre que l'état de surface de la jonction affecte la réponse électrique de la cellule photovoltaïque.

ii. Résistance série, R_s

En introduisant la résistance série R_s dans l'équation (6) et en variant celle-ci de 10^2 à $10^8 \Omega$, on obtient les courbes représentées en échelle semi-logarithmique sur la figure 25. Lorsque la valeur de R_s augmente, les courbes présentent une déformation dans la région des tensions élevées ce qui se traduit par une restriction de la région linéaire, alors que la région des faibles tensions n'est pas affectée par le terme R_s . Cela montre que la structure du matériau à étudier joue un rôle très important dans les performances des cellules photovoltaïques et que plus la valeur de R_s est élevée plus le courant est affaibli.

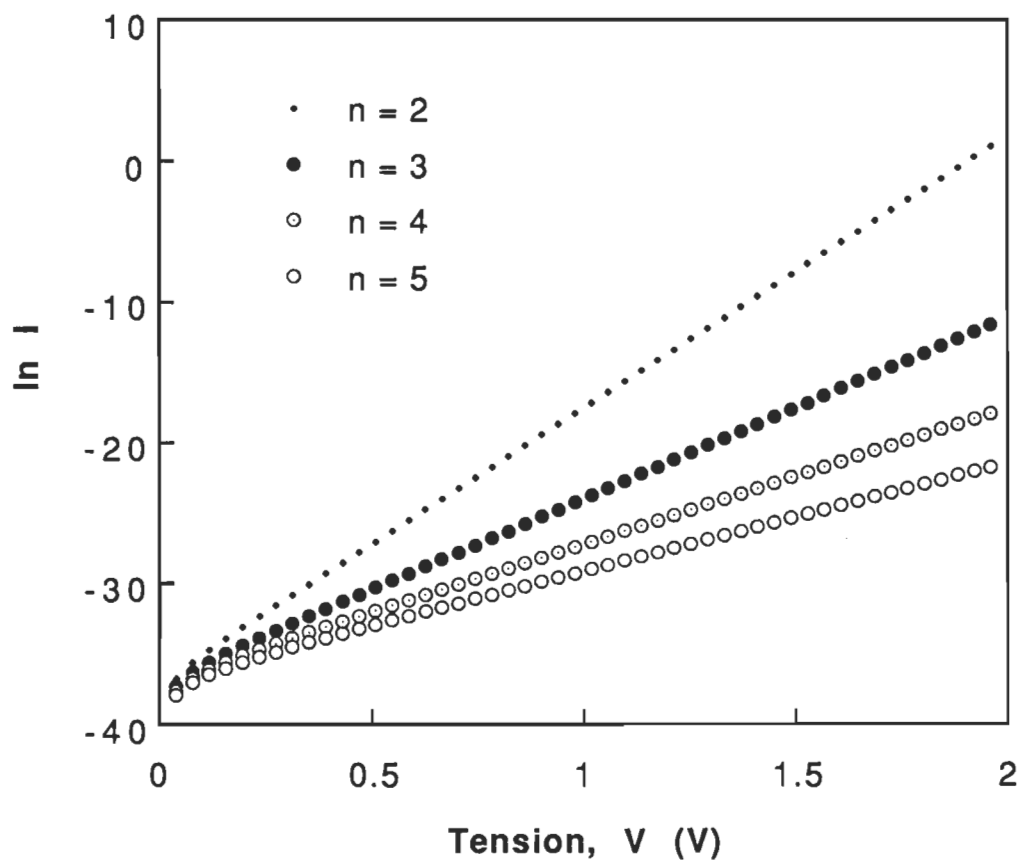


Figure 24: Caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique paramétrée en n .

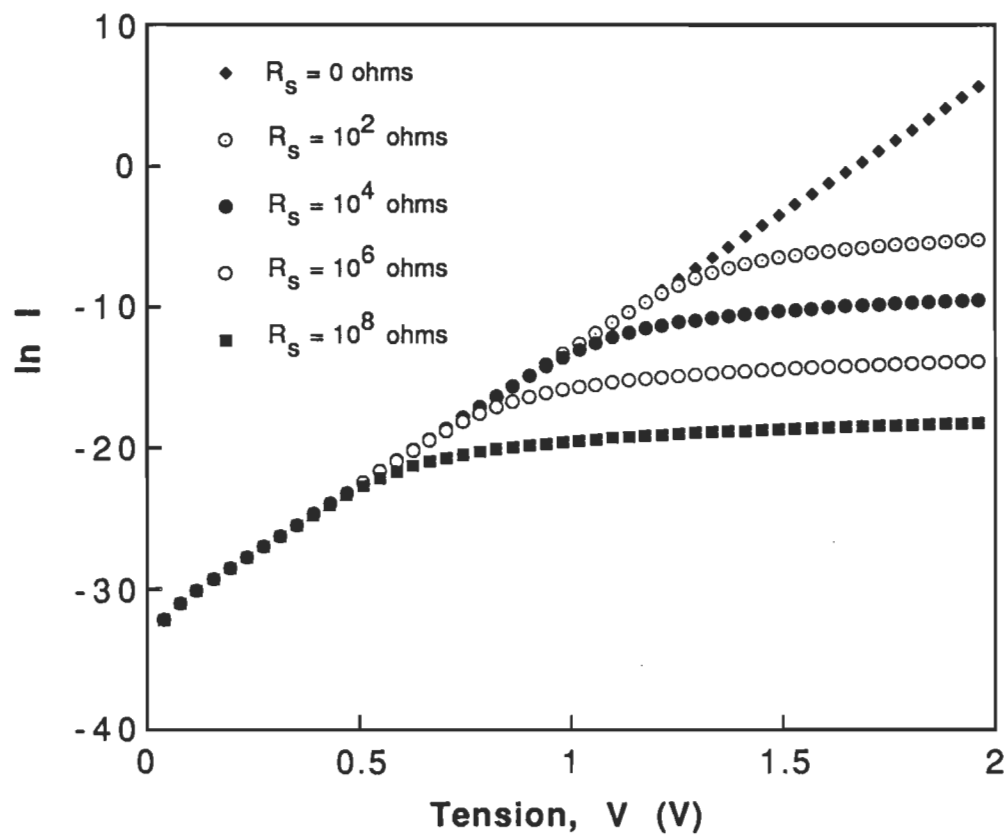


Figure 25: Caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique paramétrée en R_s .

iii. Résistance de shunt, R_{sh}

En variant la valeur de R_{sh} entre $10^6 \Omega$ et l'infini , on remarque que seule la région des faibles tensions est affectée. On donne les courbes correspondantes dans une représentation semi-logarithmique sur la figure 26. On note que plus la valeur de R_{sh} est petite, plus les courants de fuite sont grands ce qui conduit aux déformations qui apparaissent sur la courbe.

iv. Courant de saturation, I_{sat}

L'expression du courant de saturation dans le cas de l'émission thermoélectronique est donnée par la relation (voir équation 7, page 25):

$$I_{sat} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_b}{kT}\right) \quad (47)$$

Si on considère une barrière de potentiel ϕ_b constante, le terme I_{sat} sera constant. La représentation des courbes I-V paramétrée en I_{sat} dont les valeurs sont choisies dans l'intervalle 10^{-10} à 10^{-18} ampère, sont données sur la figure 27. Pour les tensions élevées, on obtient un réseau de droites

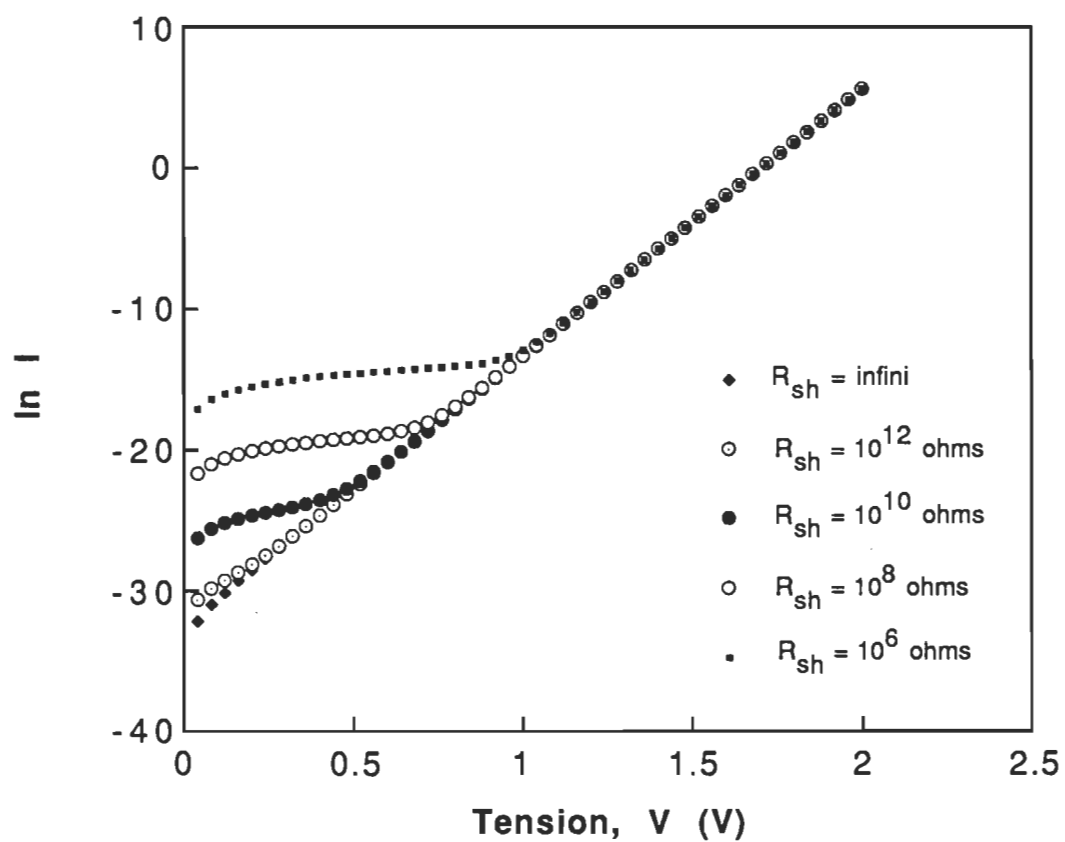


Figure 26: Caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique paramétrée en R_{sh} .

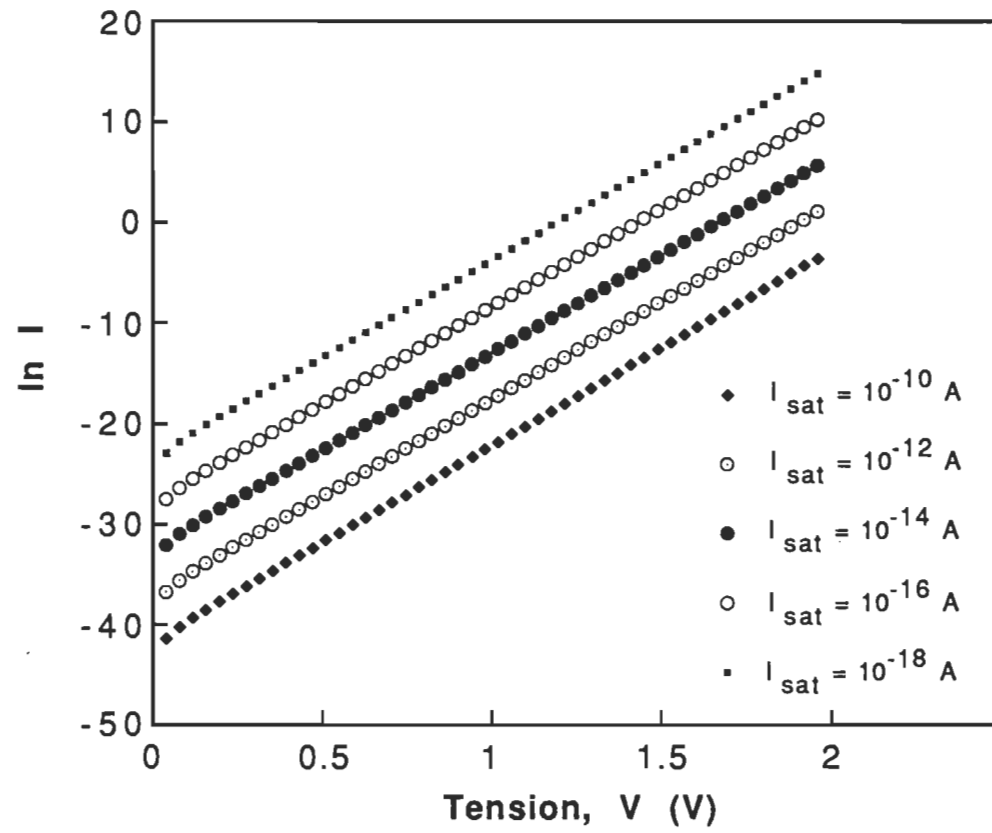


Figure 27: Caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique paramétrée en I_{sat} .

de pente identique. Plus la valeur de I_{sat} est grande, plus le courant est important, autrement dit, plus la barrière d'énergie à l'interface augmente plus le courant de saturation diminue et limite par conséquent la variation du courant global.

2. Détermination graphique des paramètres n , R_s , R_{sh} et I_{sat}

Dans la section 1 précédente, on a montré que chacun des paramètres affecte la courbe I-V. Leur détermination sera donc faite dans les régions affectées. Dans le but de déterminer ces paramètres, l'expression de la résistance dynamique ou différentielle [19,60] nous permet d'avoir une relation entre ces paramètres et la valeur de la tangente en tout point de la courbe I-V. Cette résistance notée R_o s'exprime par la relation suivante:

$$R_o = \frac{dv}{dI} = R_s + \frac{1}{\beta I_{sat} \exp[\beta(V - IR_s)] + \frac{1}{R_{sh}}} \quad (48)$$

avec $\beta = e/nkT$

i. Evaluation des paramètres R_s et R_{sh}

La représentation de R_o en fonction de $1/I$ est donnée sur la figure 28. On distingue deux régions notées région A et B pour lesquelles des approximations pourront être proposées dans le but de simplifier l'équation (48).

En effet, pour les tensions élevées (région A où $V > V_1$, V_1 étant la tension à partir de laquelle le comportement exponentiel devient dominant), l'équation 8 devient:

$$I \approx I_{sat} \exp[\beta(V - IR_s)] \quad (49 \text{ a})$$

et sachant que

$$\frac{1}{R_{sh}} \ll \beta I$$

l'équation (48) se réduit à:

$$R_o = R_s + \frac{1}{\beta I} \quad (49 \text{ b})$$

Cette relation donne une variation linéaire entre R_o et $1/I$ représentée sur la figure 28 b (région A). La

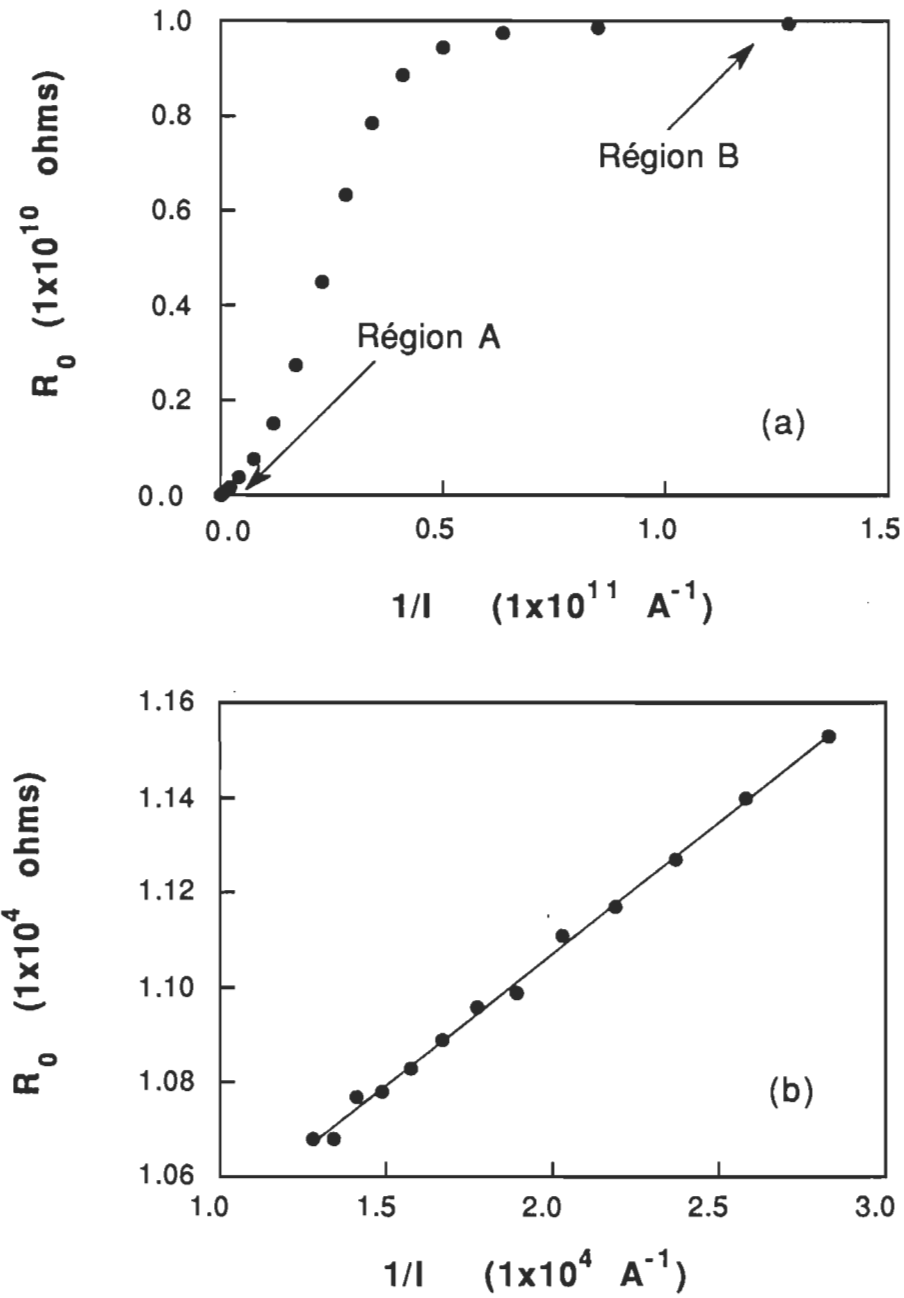


Figure 28: (a) Représentation de R_0 en fonction de $1/I$; (b) agrandissement de la région A (tensions élevées).

la pente de cette droite permet de déterminer la valeur β qui dépend de n et l'ordonnée à l'origine donne celle de R_s .

Pour les tensions correspondantes à la région B où $0 < V < V_1$, on peut appliquer l'approximation suivante:

$$\beta I_{\text{sat}} \exp(\beta(V - IR_s)) \ll \frac{1}{R_{\text{sh}}}$$

avec $R_s \ll R_{\text{sh}}$

Comme le montre la figure 28, pour la région B, la courbe $R_0 = f(1/I)$ tend asymptotiquement vers la valeur de R_{sh} .

$$R_0 \longrightarrow R_{\text{sh}}$$

ii. Evaluation des paramètres n et I_{sat}

A partir de la valeur de R_s déterminée ci-haut, on peut effectuer le changement de variable suivant:

$$y = V - IR_s$$

En substituant y dans l'équation 9 celle-ci s'écrit plus simplement sous la forme suivante:

$$I = I_{\text{sat}} [\exp(\beta y) - 1] + \frac{y}{R_{\text{sh}}} \quad (50)$$

L'équation 50 nous ramène à étudier la réponse en courant aux bornes de la jonction et non plus à l'entrée du circuit donné sur la figure 6 (page 28). Ce changement de variable se traduit par une suppression de l'effet de la résistance série de la courbe I-V. La représentation de $\ln I$ en fonction de y (figure 29) donne pour les tensions élevées une droite. L'ordonnée à l'origine et la pente de cette droite permettent de déterminer alors la valeur de I_{sat} et celle de n . En effet, pour les valeurs $y > y_1$ (i.e. $V > V_1$) l'équation 50 s'écrit:

$$I \approx I_{\text{sat}} \exp(\beta y)$$

On linéarise l'expression précédente en appliquant le logarithme ce qui permet d'écrire:

$$\ln I = \ln I_{\text{sat}} + \beta y$$

L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite $\ln I = f(y)$ permettent de déterminer respectivement I_{sat} et n .

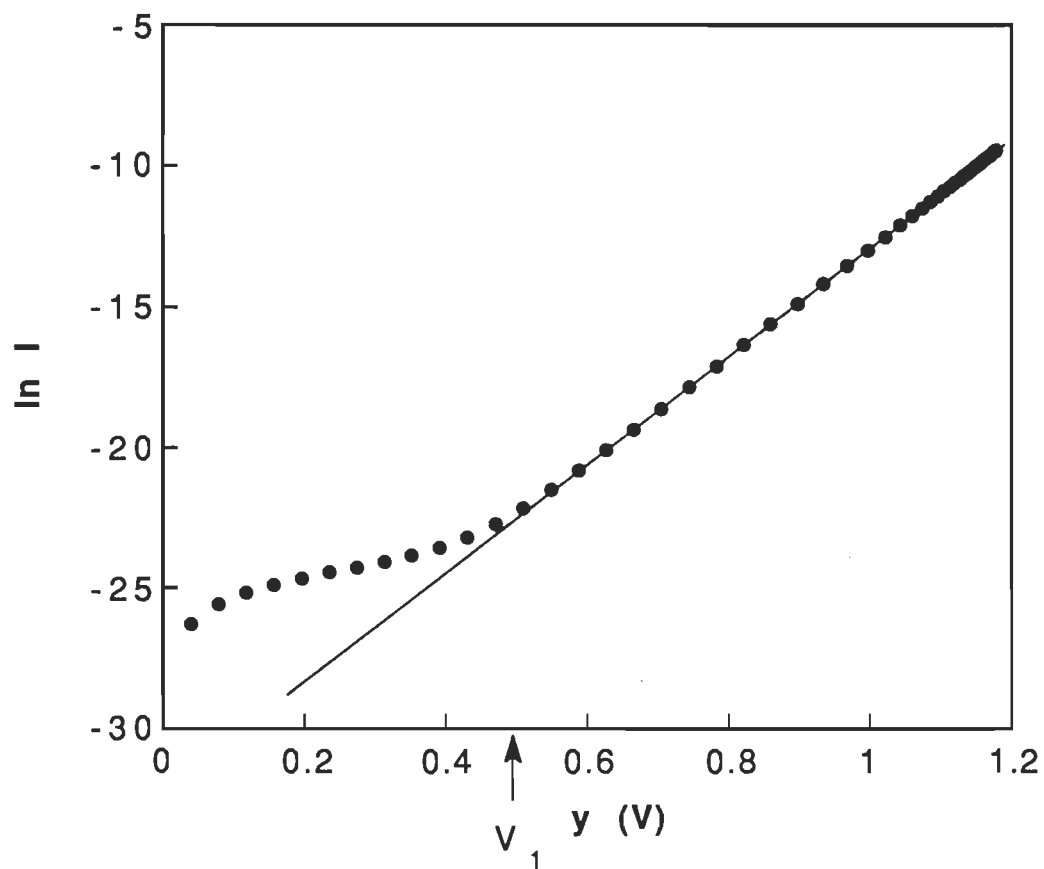


Figure 29: Représentation de I-V en échelle semi-logarithmique après retrait de l'effet de R_s .

La valeur de R_{sh} peut aussi être déduite de la région des faibles tensions $y < y_l$. On a montré que R_s n'a pas d'influence dans cette région de tension et par conséquent l'équation (50) peut être "approximée" par:

$$I \approx \frac{y}{R_{sh}} \quad (51)$$

La variation de I en fonction de y donne une droite (figure 30) dont l'inverse de la pente permet d'obtenir la valeur de R_{sh} . Cette valeur s'avère du même ordre que celle déterminée à partir de la figure 28.

La déformation apparaissant sur la figure 29 pour les faibles tensions traduit l'effet de R_{sh} . Cet effet peut être supprimé, en retranchant la composante y/R_{sh} de l'équation 50 ce qui permet de ramener l'étude à celle d'une cellule photovoltaïque ordinaire régie par une relation de la forme de l'équation 6. En effet, l'équation 8, peut se mettre sous la forme:

$$I_d = I_{sat} [\exp(\beta y) - 1] \quad (52)$$

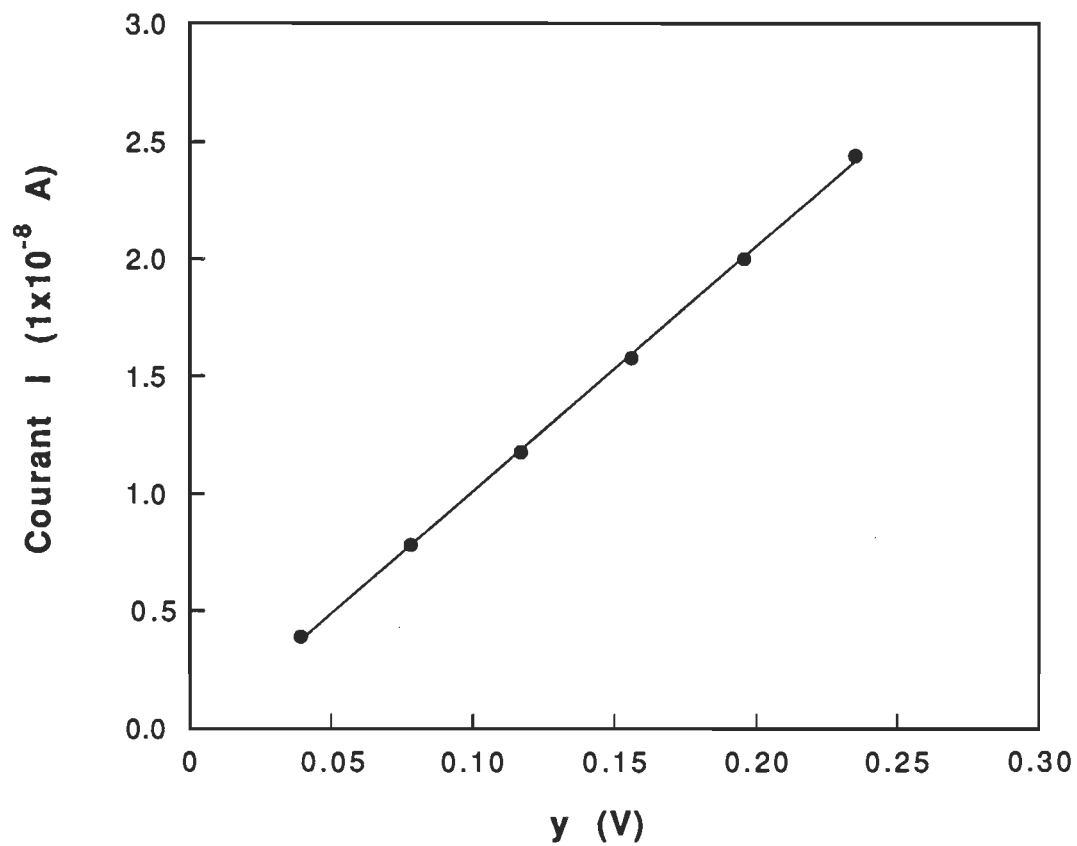


Figure 30: Représentation de la caractéristique I-V pour les faibles tensions.

avec

$$I_d = I - \frac{y}{R_{sh}}$$

Dans la figure 31, on représente la courbe de $\ln I_d$ en fonction de y . Une relation linéaire est observée pour toutes les valeurs de la tension appliquée. Les valeurs de n et de I_{sat} déterminées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine s'avèrent plus précises que les précédentes comme le montre le tableau (2):

Tableau 2

Valeurs des paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque déterminées graphiquement.

Paramètres électriques	Valeurs exactes*	$R_0 = f(1/I)$ équation 49b	$I=f(y)$ équation 50	$I_d=f(y)$ équation 52
n	2	2.14	2.02	2.004
$R_s(\Omega)$	1×10^4	0.996×10^4		
$R_{sh}(\Omega)$	1×10^{10}	1×10^{10}		
$I_{sat}(A)$	1×10^{-14}		9.96×10^{-15}	1.006×10^{-14}

* Valeurs utilisées pour calculer la courbe I-V

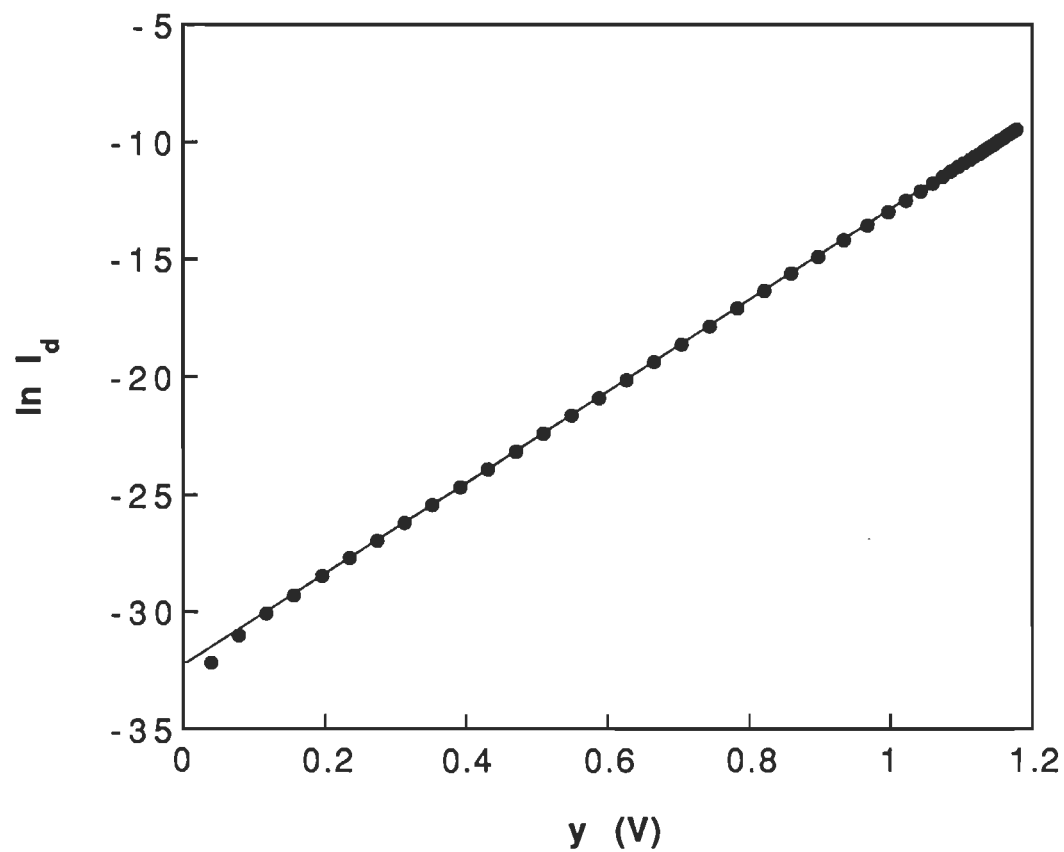


Figure 31: Représentation de la caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique après retrait des effets de R_s et R_{sh} .

Cette étude nous a permis de déterminer les paramètres électriques caractérisant une cellule photovoltaïque de type métal/semi-conducteur/métal.

Afin de préciser la nature du mécanisme de conduction régissant la réponse électrique de nos cellules, nous devons d'abord procéder à une filtration de nos données expérimentales. Cette filtration se résume par le retrait des effets causés par R_s et R_{sh} qui peuvent masquer le ou les mécanismes de conduction en compétition avec celui de Shockley.

b. Analyse des courbes expérimentales I-V

1. Détermination des paramètres électriques

i. Cellule du type Al/Chl a/Ag

La détermination des paramètres électriques de la courbe I-V (fig 20 a) sera faite selon l'ordre présenté à la section précédente. On représente donc, R_0 en fonction de $1/I$ (figure 32) et on constate que pour les courants élevés, i.e. pour les tensions élevées, la linéarité donnée par le modèle s'étend jusqu'à une certaine tension limite, V_l d'application du modèle

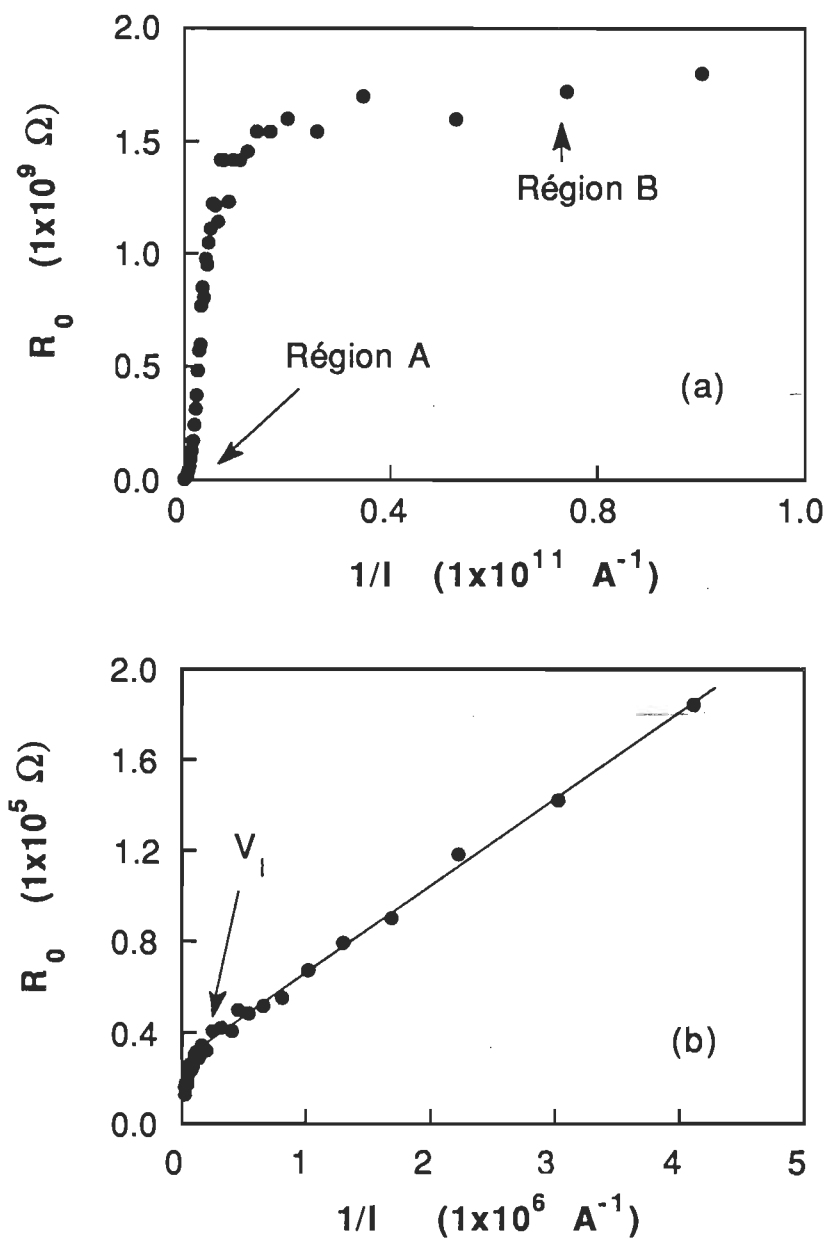


Figure 32: (a) Représentation de R_0 en fonction de $1/I$; (b) agrandissement de la région A. Cellule photovoltaïque de type Al/Chl a/Ag.

de Shockley (dilatation de l'échelle figure 32 b). On conclut qu'au-delà de V_l , la réponse électrique est régie par un autre mécanisme de conduction. Ce mécanisme sera détaillé ultérieurement. On trouve une valeur de R_s égale à $(2.73 \pm 0.50) \times 10^4 \Omega$.

Afin de supprimer l'effet de R_s , on représente le $\ln I$ en fonction de y (figure 33 courbe a). Cette représentation montre clairement qu'à partir de la tension limite V_l , la courbe n'est plus linéaire et s'écarte du modèle. Le retrait de l'effet de R_s nous a permis de reconstituer la linéarité caractéristique à notre modèle de Shockley dans une représentation semi-logarithmique.

R_{sh} est déterminée à partir des faibles tensions (figure 32 a région B); sa valeur est $(1.76 \pm 0.10) \times 10^9 \Omega$ du même ordre de grandeur que celle obtenue à partir de l'équation 51. Le retrait de l'effet de R_{sh} , effectué à partir de la représentation semi-logarithmique de I_d en fonction de y (figure 33 courbe b) montre que la région linéaire est plus étendue. Notons toutefois que la déformation au niveau des faibles tensions n'est pas totalement supprimée.

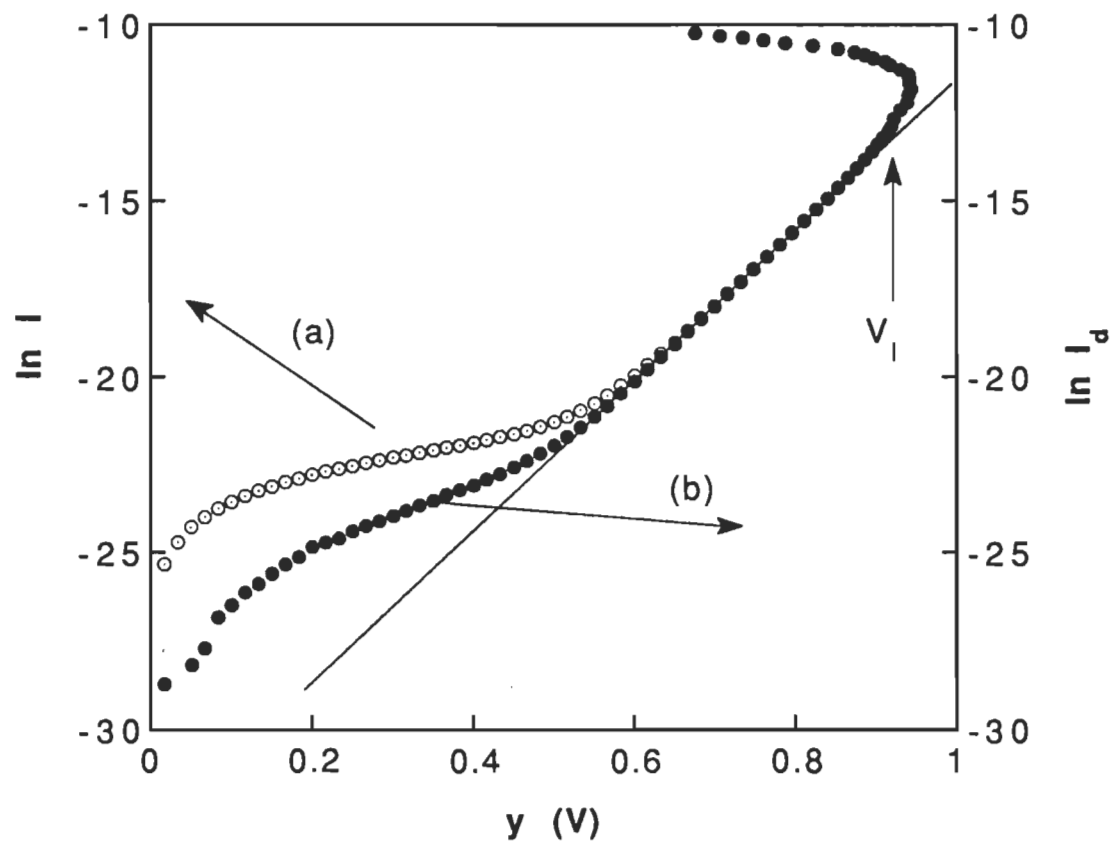


Figure 33: Représentation de la caractéristique I-V d'une cellule de type Al/Chl *a*/Ag en échelle semi-logarithmique. Courbe (a): Retrait de l'effet de R_s . Courbe (b): Retrait des effets de R_s et R_{sh} .

Cette déformation présente un autre écartement par rapport au modèle ce qui nous permet de conclure que d'autres mécanismes entrent en compétition avec le modèle de Shockley. Les valeurs de n et de I_{sat} obtenues à partir de cette représentation sont respectivement de 1.79 ± 0.04 et de $(3.79 \pm 0.17) \times 10^{-15}$ A. A la figure 34, on donne la courbe expérimentale et celle calculée à partir du modèle. En utilisant le traitement numérique présenté précédemment, on vérifie bien que les deux courbes coïncident parfaitement pour les valeurs de tensions moyennes, mais qu'un écartement entre elles apparaît à partir de la tension V_L .

ii. Cellule du type CdS/Chl a/Ag

Dans le cas des cellules de type CdS/Chl a/Ag, on détermine les paramètres électriques de la même façon que pour les cellules de types Al/Chl a/Ag. Le graphe correspondant à R_0 en fonction de $1/I$, (région A, échelle dilatée pour les tensions élevées et région B, pour les faibles tensions) est donné sur la figure 35 a et b et celui correspondant aux représentations de $\ln I$ en fonction de y et $\ln(I_d)$ en fonction de y est donné sur la figure 36 a et b. Les valeurs des

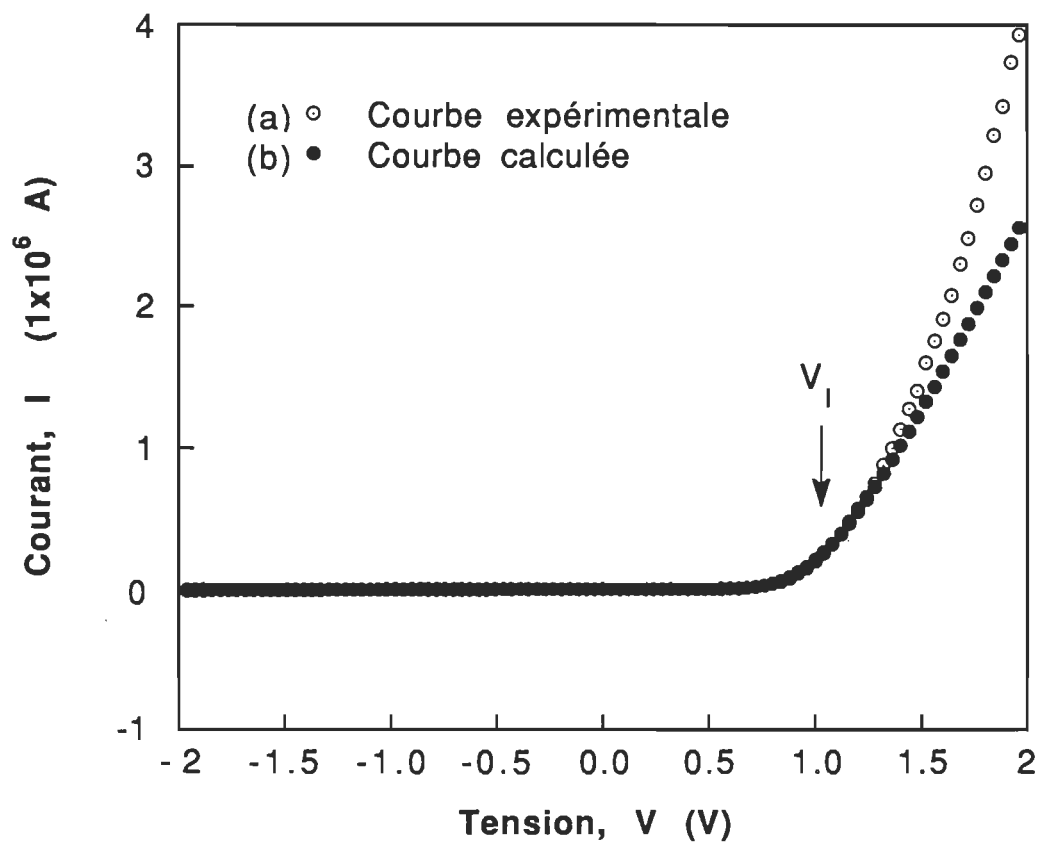


Figure 34: Caractéristique I-V d'une cellule de type Al/Chl a/Ag.
(a) Courbe expérimentale et (b) courbe calculée.

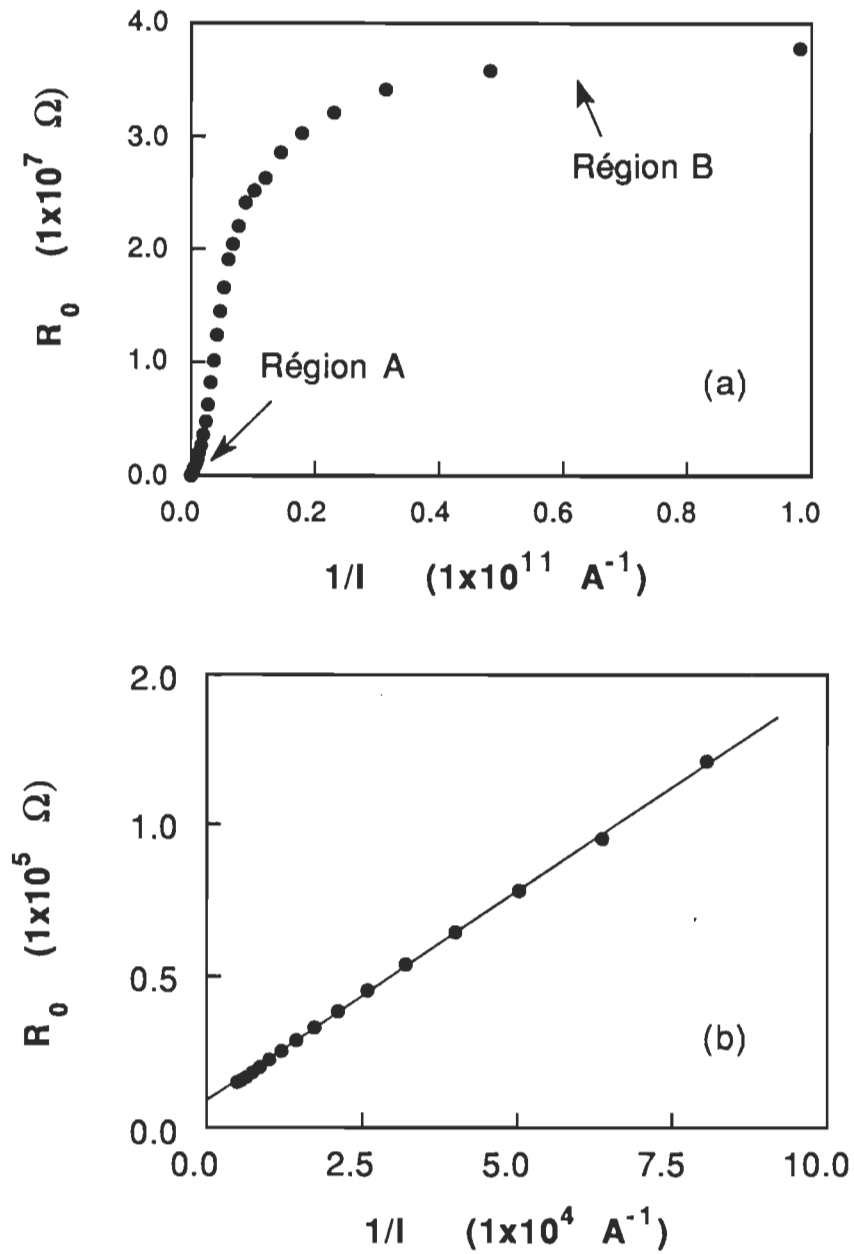


Figure 35: (a) Représentation de R_0 en fonction de $1/I$. (b) Agrandissement de la région A. Cellule photovoltaïque de type CdS/Chl a/Ag.

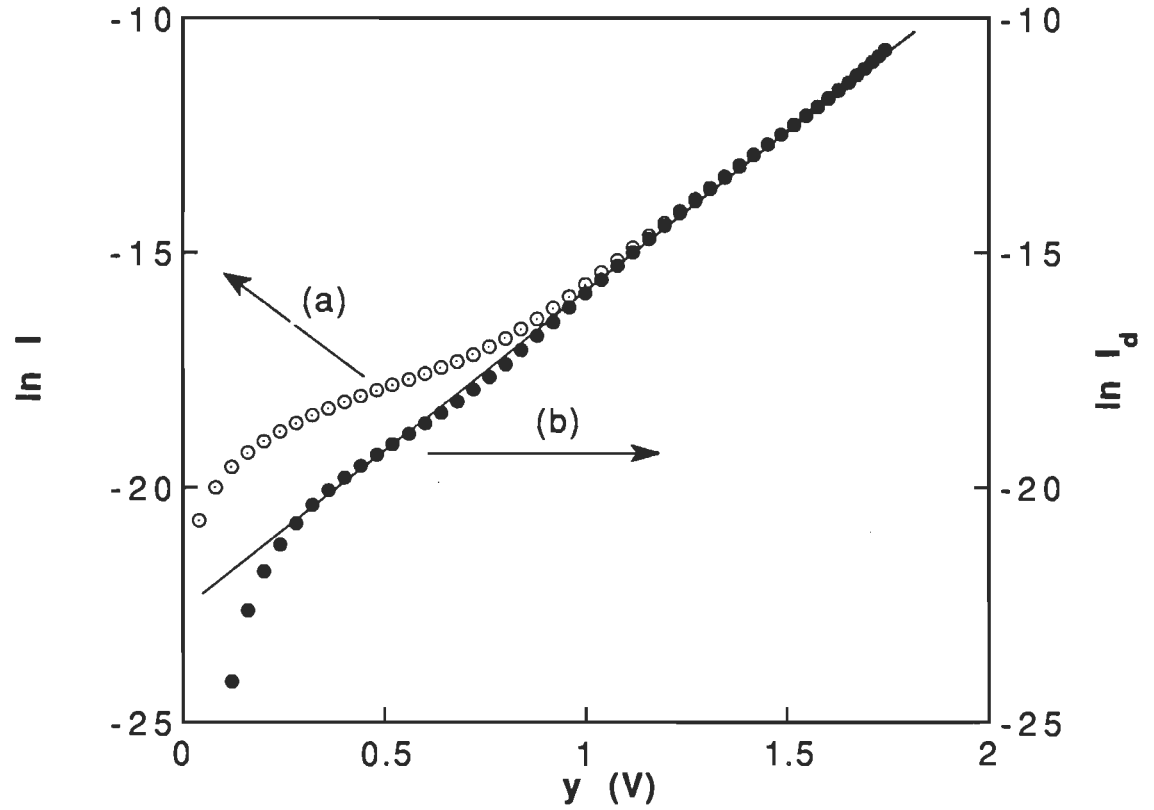


Figure 36: Caractéristique I-V d'une cellule de type CdS/Chl a/Ag en échelle semi-logarithmique. (a) Retrait de l'effet de R_s . (b) Retrait des effets de R_s et R_{sh} .

paramètres I_{sat} , R_s , R_{sh} et n , obtenues graphiquement, sont respectivement $(1.53 \pm 0.08) \times 10^{-10}$ A, $(8.00 \pm 0.40) \times 10^3 \Omega$, $(3.9 \pm 0.1) \times 10^7 \Omega$ et 5.74 ± 0.35 .

Pour les tensions élevées allant jusqu'à 2 V, la représentation de la résistance dynamique R_o en fonction de $1/I$ figure 35 b (région A) donne une relation linéaire. La soustraction de l'effet de R_{sh} donne une droite. A la figure 37, on présente les courbes théorique et expérimentale qui montrent que la variation suit le modèle de Shockley. En conclusion, la réponse électrique des cellules de type CdS/Chl a/Ag correspond parfaitement au modèle de Shockley sauf pour les très faibles tensions ($V < 0.15$ V) où la courbe observée correspond, comme nous l'avons signalé à la section a de ce chapitre, à l'effet du facteur d'idéalité qui est élevé.

2. Mécanisme de conduction

i. Cellule de type Al/Chl a/Ag

Dans l'intervalle de tension utilisée, on a montré par analyse graphique que le type de cellule Al/Chl a/Ag possède trois comportements différents qui

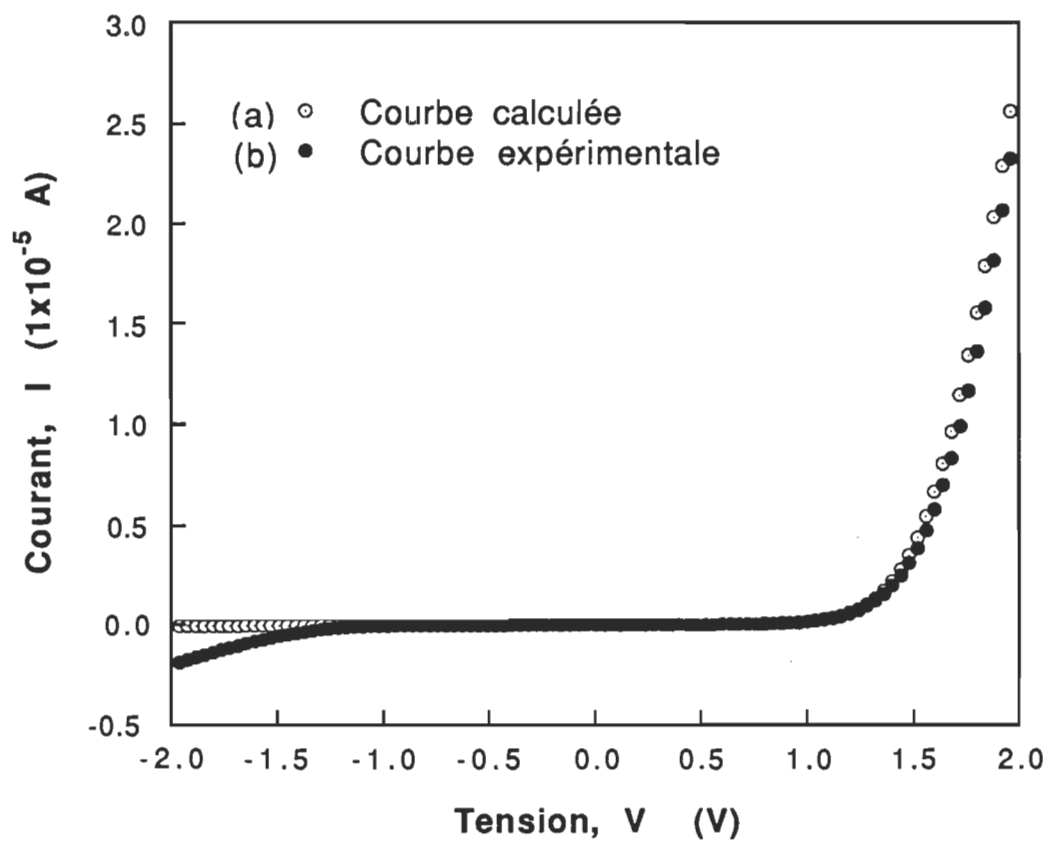


Figure 37: Caractéristique I-V d'une cellule de type CdS/Chl *a*/Ag.
(a) Courbe calculée et (b) courbe expérimentale.

s'expliquent par des mécanismes de conduction différents.

En effet, comme nous avons déjà vu (voir section précédente figure 33 (page 98)), pour les faibles tensions comprises entre 0 et 0.5 V, le retrait de l'effet de R_{sh} de la courbe I-V ne permet pas de rendre cette dernière complètement linéaire. Cette observation suggère l'existence d'un ou de plusieurs mécanismes de conduction tels que l'effet Schottky, l'effet Poole-Frenkel ou l'effet tunnel qui peuvent se superposer au modèle de Shockley.

- Effet Schottky.

Dans le cas de l'effet Schottky, l'expression du courant en fonction de la tension est donnée par l'équation de la forme:

$$\ln I_d = \alpha_s + \beta_s V^{1/2}$$

avec

$$\alpha_s = \ln I_{sat} - \frac{e\phi_b}{kT}$$

La représentation semi-logarithmique de I_d en fonction de $V^{1/2}$ est linéaire. Pour ce type de cellule, tous nos résultats expérimentaux présentent une telle variation. Un résultat typique est donné à la figure 38. Avant d'analyser cette courbe, rappelons que cette cellule possède une structure M-I-S due à l'électrode d'aluminium. En effet, l'oxydation d'aluminium est un processus spontané qui se produit dès que l'électrode entre en contact avec l'air ambiant. La cinétique de ce processus d'oxydation est d'autant plus rapide que la température et l'humidité sont élevées. A partir de cette évidence expérimentale, on est ramené à tenir compte de l'effet interfacial et à introduire la couche d'oxyde d'aluminium dans la structure de nos cellules qui devient $Al/Al_2O_3/Chl\ a/Ag$. Le phénomène de conduction sera donc, plus ou moins affecté par l'épaisseur de cette couche. Lorsque cette couche est nulle ou très faible, la conduction est contrôlée par le film de Chl a alors que pour une épaisseur d'oxyde importante, cette conduction est conditionnée par cette couche.

Les valeurs expérimentales moyennes de β_s et de l'ordonnée à l'origine α_s sont respectivement de l'ordre de $12\ V^{-1/2}$ et 30. Afin de vérifier

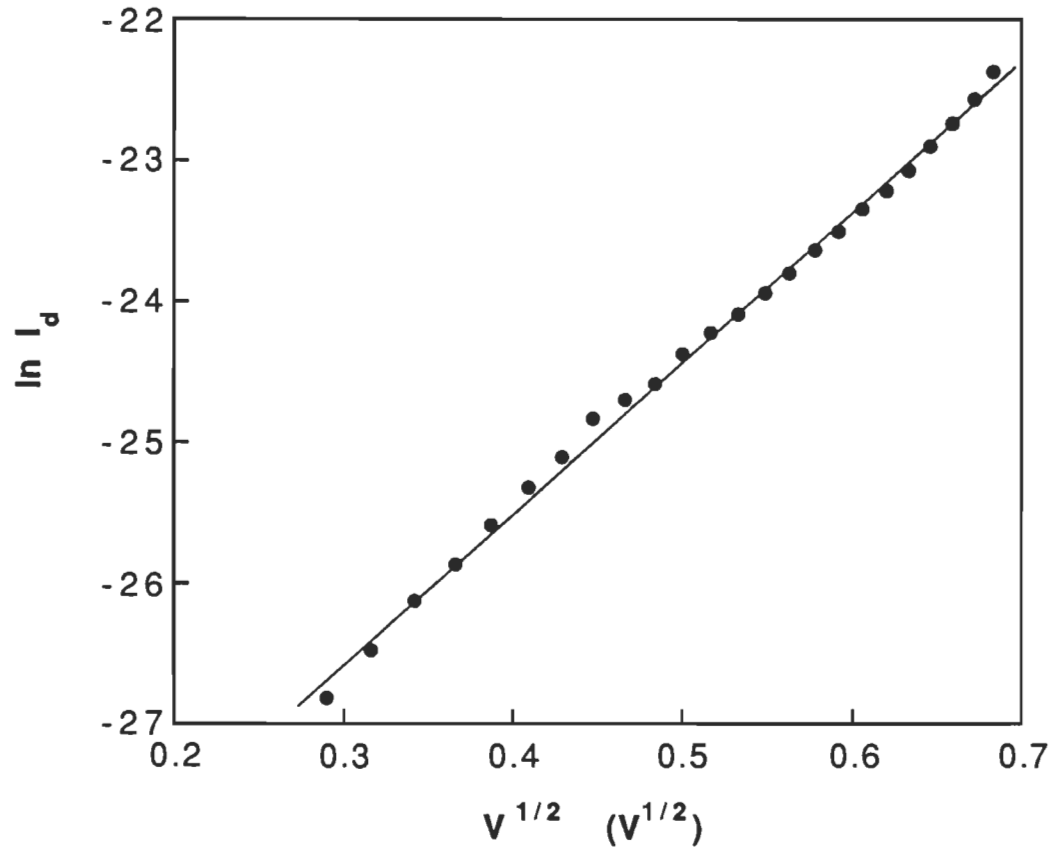


Figure 38: Représentation de I_d en fonction de $V^{1/2}$ en échelle semi-logarithmique d'une cellule de type Al/Chl a/Ag.

l'hypothèse que le mécanisme de conduction est contrôlé soit par le film de Chl *a* soit par la couche d'oxyde, on calcule l'épaisseur de chacun à partir de l'expression de β_s . En prenant la constante diélectrique de la Chl *a* égale à 3.5 [15], on trouve une épaisseur de 43 Å. Cette dernière est très inférieure à l'épaisseur de l'ordre de 3000 Å de l'échantillon de Chl *a*. Pour l'oxyde d'aluminium, la constante diélectrique est de 3.1 [61],[62], on obtient une épaisseur de l'ordre de 48 Å [63]. Cette valeur est en très bon accord avec l'oxydation naturelle de l'aluminium à température ambiante [64]. Ce qui nous permet de conclure que le mécanisme de conduction par effet Schottky s'applique bel et bien dans le cas de nos cellules.

La valeur de l'ordonnée à l'origine permet de déterminer la barrière d'énergie qui existe entre l'électrode d'aluminium et la couche d'oxyde. En prenant $A^* = 120 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$, on obtient une valeur $\phi_b = 1.18 \text{ eV}$. Cette valeur est en accord avec celle de 1.27 eV rapportée pour des cellules de type Al/ZnPc/Au (ou bien Al/Al₂O₃/ZnPc/Au) [62], mais elle est supérieure de 0.4 eV à celle obtenue par Antula [64] pour des systèmes Al/Al₂O₃. La différence entre la valeur de la barrière de potentiel

calculée dans notre cas et celle obtenue pour le système $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est probablement due à l'existence d'une tension à l'obscurité V_{obs} dont la valeur est comprise entre 0.3 et 0.7 V pour les cellules de type $\text{Al}/\text{Chl a}/\text{Ag}$ [61].

- Effet Poole-Frenkel

Tel que décrit dans le chapitre théorie, le courant régi par le mécanisme de conduction par effet Poole-Frenkel s'exprime sous la forme semi-logarithmique par l'expression linéaire suivante:

$$\ln \frac{I_d}{V} = \alpha_{\text{PF}} + \beta_{\text{PF}} V^{1/2}$$

La représentation de $\ln I_d/V$ en fonction de $V^{1/2}$ est une variation linéaire. A la figure 39, on montre un résultat typique de nos mesures expérimentales. Ce résultat semble à priori en accord avec ce mécanisme.

Afin de vérifier la validité de ce modèle, nous procédons de la même manière que dans le cas de l'effet Schottky. On trouve une pente égale à 6.9 $\text{V}^{-1/2}$ qui donne une épaisseur de 512 Å pour la Chl a et 578 Å pour Al_2O_3 . Ces deux valeurs ne coïncident

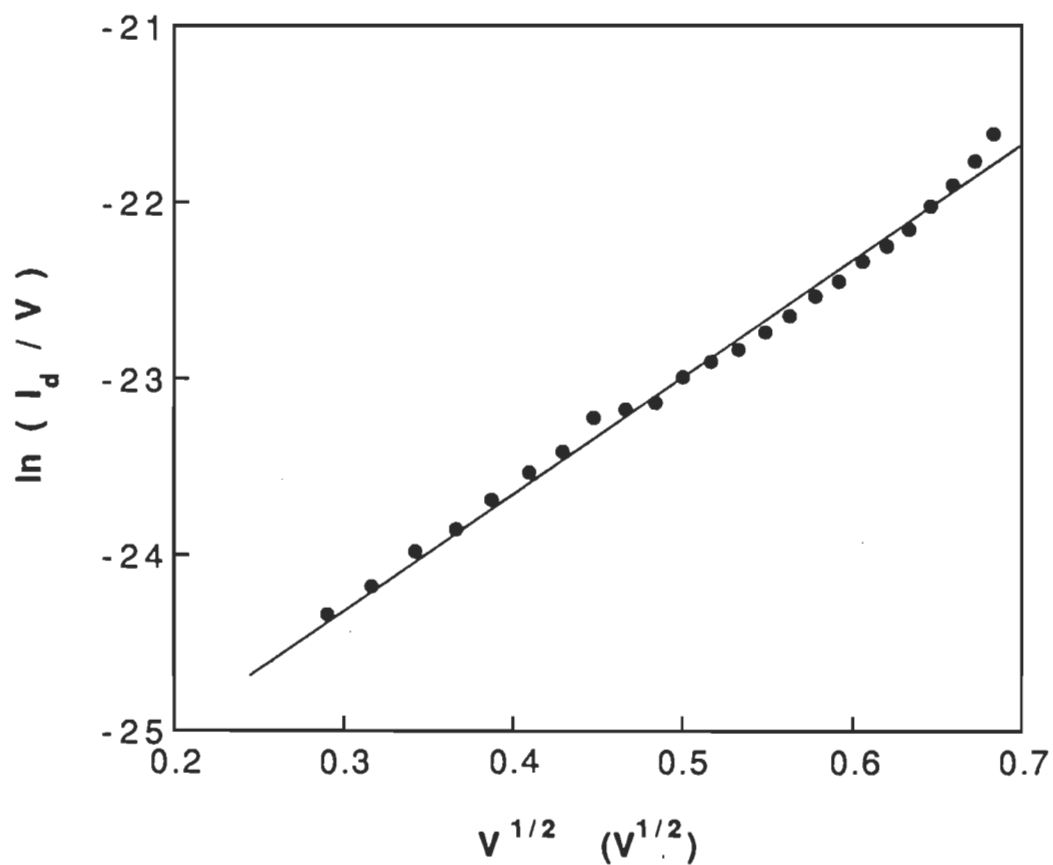


Figure 39: Représentation de (I_d/V) en fonction de $V^{1/2}$ en échelle semi-logarithmique d'une cellule de type Al/Chl a/Ag.

pas avec les valeurs réelles de l'épaisseur du film de la Chl *a* ni avec celle de la couche d'oxyde d'aluminium. Nous pouvons donc conclure que malgré l'accord des résultats présentés dans la figure 39 avec la relation (27), ceci ne nous permet pas de confirmer la validité du mécanisme de conduction de Poole-Frenkel pour les cellules de Al/Chl *a*/Ag.

- L'effet tunnel

Comme les cellules sont de type M-I-S, dans la région de tension utilisée, on peut appliquer l'équation 31 (page 47) qui donne une variation linéaire dans une échelle logarithmique de la forme:

$$\ln I = A + B \ln V$$

avec

$$A = \ln \left[\left(\frac{e^2}{h^2 L} \right) (2m\phi)^{1/2} \right] - \frac{4\pi L}{h} (2m\phi)^{1/2}$$

et $B = 1$

Les courbes I-V en échelle logarithmique donne aussi des variations linéaires (fig. 21 a, page 74) dont

l'ordonnée à l'origine correspond à A et la pente à B. Les valeurs de A et de B déterminées varient respectivement dans les intervalles $\{-20, -30\}$ et $\{0.90, 1.15\}$. Le facteur A dépend de l'épaisseur et de la barrière ϕ de potentiel de la couche d'oxyde. Si on prend la valeur de 48 Å pour la couche d'oxyde, les valeurs obtenues de A ne donnent pas de solution à l'équation 31 qui permet de déterminer la valeur de ϕ . L'effet tunnel n'est donc pas applicable dans notre cas.

Simpson et Reucroft [25] ont rapporté que pour des tensions $V > 0.5$ volts, la conduction peut être interprétée en terme de l'effet tunnel décrit par l'équation 33 de la forme:

$$\ln \frac{I}{V^2} = A' - \frac{B'}{V}$$

Effectivement lorsqu'on trace le $\ln (I/V^2)$ en fonction de $1/V$ pour les tensions $V > 0.5$ volts, on trouve une variation linéaire (figure 40). Mais on a déjà montré que dans cette région la réponse électrique est régie par l'équation de Shockley modifiée (équation 9) dont la représentation de $\ln I/V^2$ en fonction de $1/V$ (fig 41) donne elle aussi une variation linéaire. Cela permet de conclure que cette linéarité est due

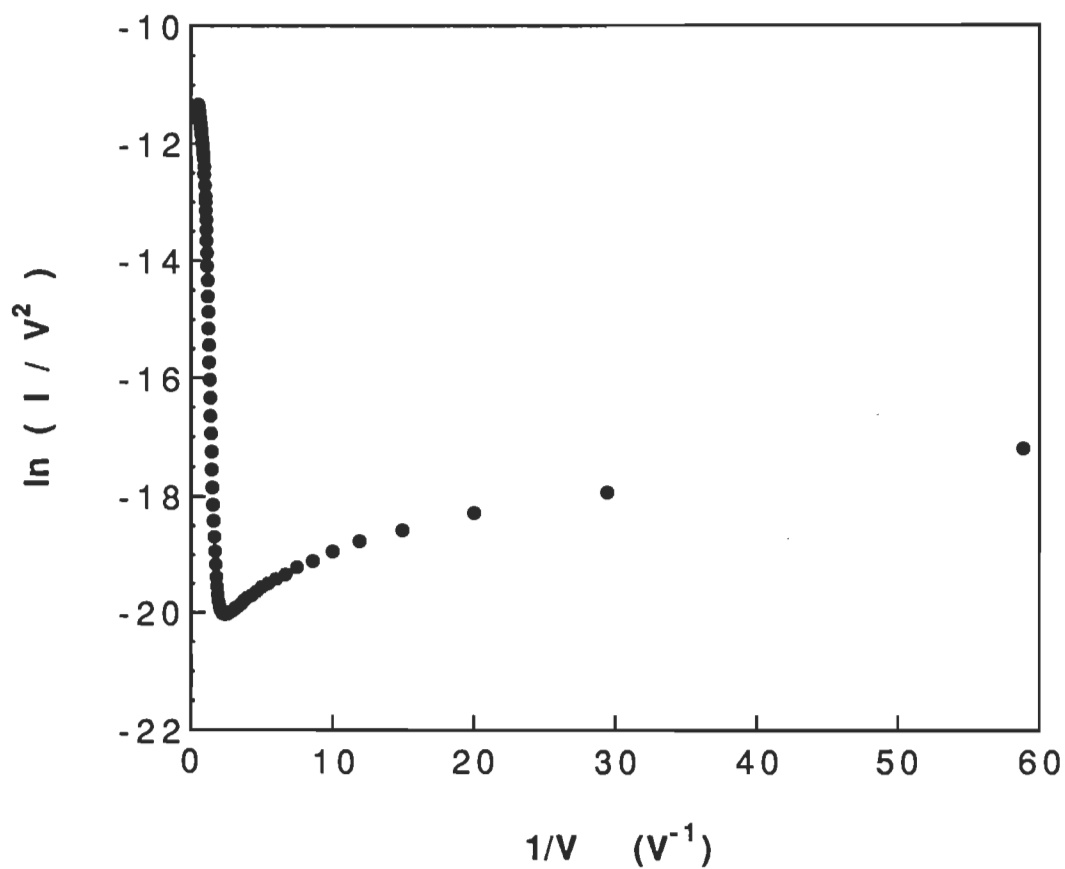


Figure 40: Représentation de I/V^2 en fonction de $1/V$ en échelle semi-logarithmique d'une cellule de type Al/Chl *a*/Ag.

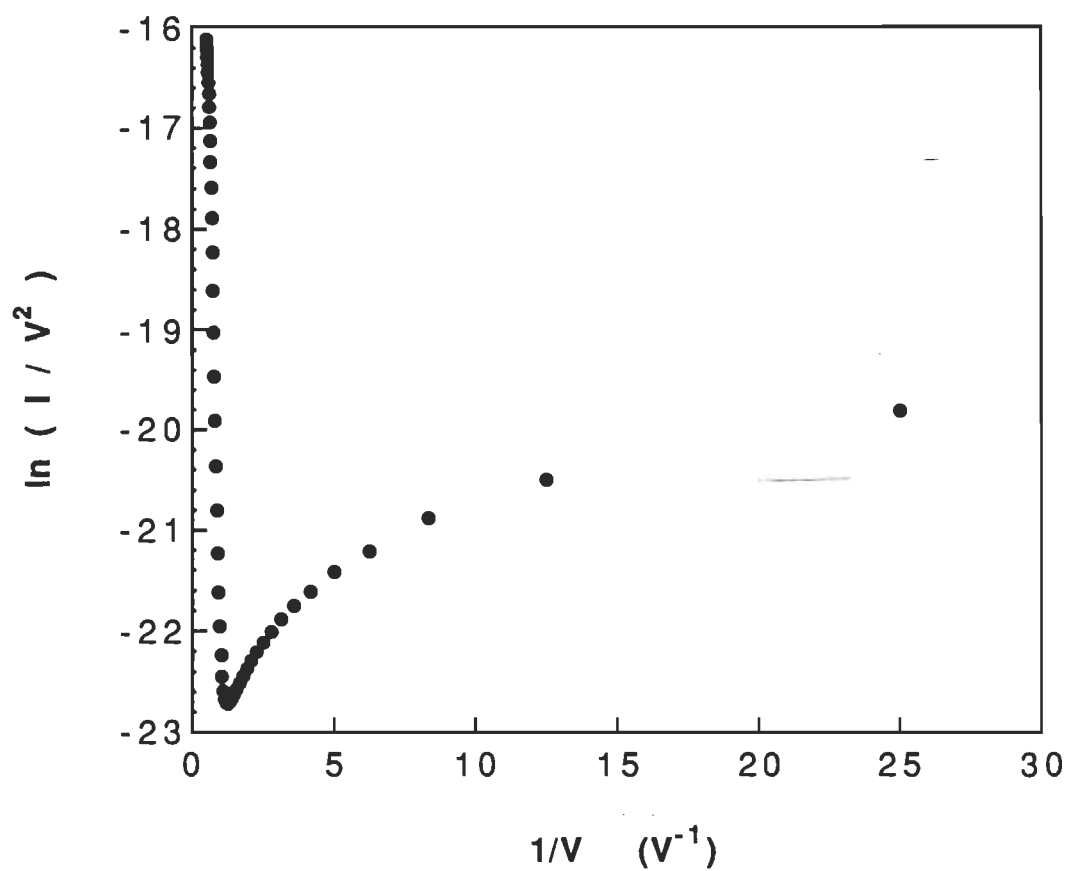


Figure 41: Représentation de I/V^2 en fonction de $1/V$ en échelle semi-logarithmique (courbe calculée).

seulement au modèle de Shockley et non pas à l'effet tunnel.

A la lumière de ces trois mécanismes de conduction qui peuvent se manifester aux faibles tensions, seul le mécanisme de conduction par effet Schottky serait approprié pour décrire le comportement électrique de nos cellules dans l'intervalle des faibles tensions.

Nous allons procéder dans ce qui suit à l'analyse de la courbe I-V pour les tensions supérieures à V_p , i.e. $1 < V < 2$ volts.

- Courant limité par la charge d'espace

En effet, dans cet intervalle, le courant en fonction de la tension suit une variation linéaire dans une représentation logarithmique. Par conséquent la variation du courant en fonction de la tension peut s'écrire sous la forme:

$$I \propto V^n$$

Cette relation correspond à un mécanisme de conduction dans lequel le courant est limité par une charge d'espace. A la figure 42, on représente la

courbe $\ln I$ en fonction de $\ln V$. La variation est une puissance super-quadratique. La pente n obtenue est égale à 4, cela suggère qu'il s'agit de la présence d'une distribution exponentielle ou gaussienne de pièges. Dans le cas d'une distribution exponentielle le courant obéit à la relation de Mark et Helfich dont l'expression est donnée par la relation (43):

$$I = e^{l-1} \mu N_v \left[\frac{2l+1}{l+1} \right]^{l+1} \left[\frac{l}{l+1} \frac{\epsilon}{H_a} \right]^l \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}}$$

La valeur de H_a déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine est de l'ordre de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [63]. La valeur de l déterminée à partir de la pente n est égale à 3. Les différentes valeurs utilisées sont $d = 3 \times 10^{-5} \text{ cm}$ qui correspond à l'épaisseur de Chl a , la mobilité des trous $\mu = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ tirée des travaux de notre laboratoire [65] et la permittivité relative $\epsilon_r = 3.5$. La valeur de N_v n'est pas connue mais on peut supposer que celle-ci soit de l'ordre de $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, valeur calculée pour les semi-conducteurs organiques tels que CuPc [66] et le tétracène [67]. Cette valeur de H_a s'avère en bon accord avec celle déterminée dans notre laboratoire à partir des mesures de capacité [68] et elle est

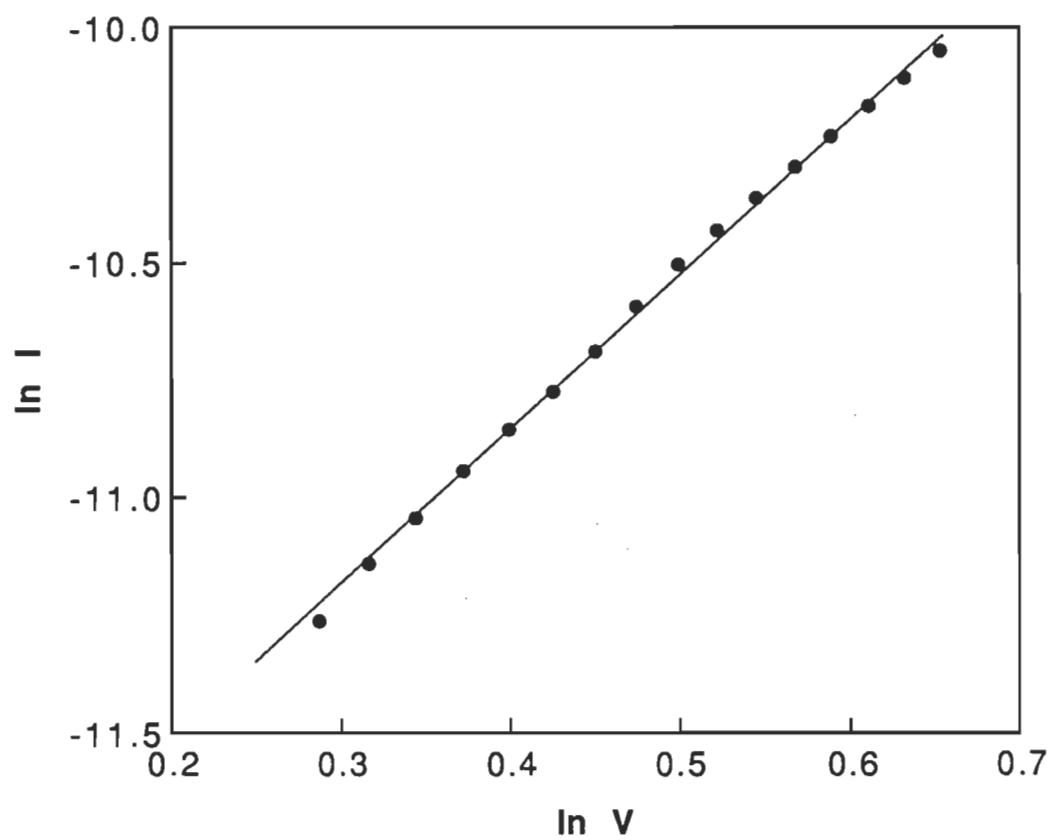


Figure 42: Représentation de la courbe I-V en échelle logarithmique d'une cellule de type Al/Chl *a*/Ag pour les tensions élevées.

comparable à celles rapportées pour la CuPc [66], H₂Pc [61], X-H₂Pc [69], mérocyanine [70] et le tétracène [67]. La valeur de cette densité de pièges est peu élevée ce qui fait d'elle une densité de pièges d'électrons puisqu'en polarisation directe, les électrons sont injectés à partir de l'électrode d'aluminium.

Sachant que $I = T/T_c$, on peut déterminer la valeur de T_c qui est pour cette cellule égale à 900°C. Dans l'ensemble des cellules étudiées, la valeur de T_c varie entre 800° et 1200°C. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues à partir de la dépendance du photo-courant, I_{ph} , en fonction de l'intensité lumineuse, I_{inc} , c'est-à-dire

$$I_{ph} \propto (I_{inc})^\gamma$$

où
$$\gamma = T_c/(T + T_c)$$

Pour les cellules de Chl *a*, la valeur de γ varie entre 0.7 et 0.9 [71].

Dans l'intervalle de tension $1 < V < 2$ volts, on vérifie bien que le courant est limité par une charge d'espace et que la densité de pièges dans ce type de cellules

est caractérisée par une distribution exponentielle de pièges.

Toutefois, remarquons que la température T_c qui est caractéristique de la formation des pièges dans le matériau, ne reflète pas la valeur réelle qui devrait être celle de la température de fabrication de nos cellules, c'est-à-dire la température ambiante. Compte tenu de cette divergence, nous exploiterons la réponse électrique dans cette région de tensions en terme de distribution gaussienne. L'expression du courant en fonction de la tension est donnée par la relation:

$$I = e^{1-m} \mu N_v \left[\frac{2m+1}{m+1} \right]^{m+1} \left[\frac{m}{m+1} \frac{\varepsilon}{H_a} \right]^m \frac{V^{m+1}}{L^{2m+1}}$$

Rappelons que cette expression est similaire à celle du courant régi par une distribution exponentielle. Cependant, la valeur de la densité de pièges reste commune à ces deux distributions et en utilisant la distribution gaussienne la pente dans une représentation logarithmique du courant en fonction de la tension donne une valeur de σ_t de l'ordre de 0.13 eV. Cette valeur s'avère proche de 0.1 eV obtenue pour l'anthracène non-cristallin [72].

L'étude précédente nous a conduit à formuler l'hypothèse que le mécanisme de conduction auquel obéit nos cellules dans la région des faibles tensions est l'effet Schottky, et que pour les tensions élevées le mécanisme est régi par une conduction limitée par une charge d'espace caractérisée par une distribution exponentielle ou gaussienne de pièges. Pour corroborer ces hypothèses, une étude en fonction de la température s'avère nécessaire. Cette étude est abordée à la section 3 de ce chapitre.

Pour les tensions moyennes $0.5 < V < 1$ volts, le courant suit le modèle de Shockley modifié.

ii. Cellules de type CdS/Chl a/Ag

Quant aux cellules de type CdS/Chl a/Ag, nous notons que les analyses graphique et numérique montrent que leur réponse électrique obéit au modèle régi par l'équation de Shockley modifiée (équation 8).

Pour les tensions comprises entre 0 et 0.5 V, la soustraction de l'effet de R_{sh} de la réponse électrique rend cette dernière presque complètement linéaire (figure 36), sauf pour les très faibles

tensions entre 0 et 0.15 V où la variation présente une courbure due à la valeur élevée du facteur d'idéalité n qu'on a déjà mentionné dans la section 1 (page 79). La représentation de $\ln(I_d)$ en fonction de $V^{1/2}$ est donnée à la figure 43, elle montre que la variation n'est pas linéaire. Cette dernière confirme que seul le modèle de Shockley est applicable dans cette région.

Pour les tensions entre 0.5 et 2 V, on a vu que le modèle de Shockley s'applique très bien sans autre compétition avec un autre mécanisme.

Nous remarquons donc que pour les cellules CdS/Chl a/Ag dans l'intervalle 0 à 2 V, le modèle de Shockley s'applique bel est bien.

3. Signal à l'obscurité et problèmes connexes

i. Signal à l'obscurité.

Les deux types de cellules Al/Chl a/Ag et CdS/Chl a/Ag génèrent un signal électrique à l'obscurité. Ce signal est plus important, aussi bien en courant qu'en tension, dans les cellules de type Al/Chl a/Ag. Cette

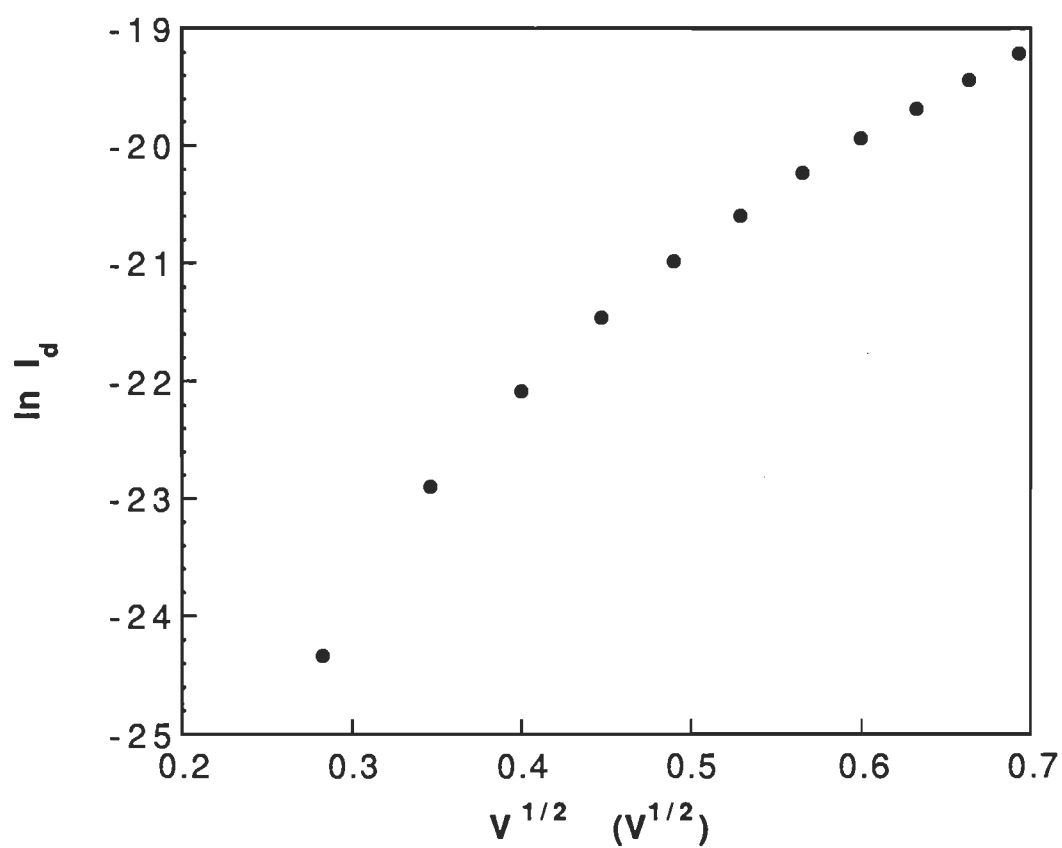


Figure 43: Représentation de I_d en fonction de $V^{1/2}$ en échelle semi-logarithmique d'une cellule de type CdS/Chl *a*/Ag.

différence entre les deux cellules laisse croire que l'électrode d'aluminium intervient par la couche d'oxyde formée à l'interface Al/Chl *a*.

Le phénomène du signal à l'obscurité n'est pas unique à notre travail, il a été rapporté par plusieurs auteurs qui ont étudié les solides moléculaires.

Lyons et Newman [73] ont constaté que les cellules de type Al/tétracène/Au développent une tension et un courant en absence de lumière. La tension de l'ordre de 400 mV est de même polarisation que la phototension alors que le courant décroît puis devient constant après un certain temps (quelques jours). Ces auteurs attribuent l'origine de ce phénomène à la libération thermique des porteurs de charges des pièges peu profonds. Ces porteurs de charges se déplacent sous l'influence du champ électrique qui existe à l'interface métal/semi-conducteur.

Par ailleurs, en étudiant des cellules photovoltaïques à base de phtalocyanines (Pc) de types sandwich, Fan et Faulkner [61] ont observé un courant et une tension à l'obscurité. Pour les cellules de types Al/Pc/Au, la tension varie entre 200 et 450 mV et le courant a

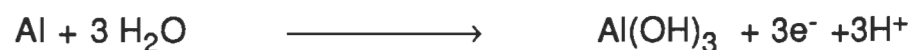
une valeur de l'ordre de 10^{-10} A. Lorsque l'électrode d'aluminium est substituée par une électrode d'indium (In), le phénomène n'apparaît plus. En se basant sur l'existence de la couche d'oxyde, les auteurs ont donné deux explications possibles à ce comportement. La première hypothèse suppose que des charges non nulles résident dans la couche d'oxyde. L'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pc}$ porte une charge négative et l'interface opposée $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ porte une charge de surface positive (Al/Pc jonction rectifiante). Les porteurs de charges générés thermiquement dans la phase oxyde peuvent donc circuler sous l'action du champ électrique dans la région de charges d'espace. La deuxième hypothèse se base sur le mécanisme électrochimique de la formation de la couche d'oxyde. En présence de l'oxygène de l'air il y aura une formation d'ions O_2^- dans le film de Pc qui par la suite peut s'adsorber sur la surface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pc}$. Sur la limite opposée $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$, l'ion Al^{3+} peut être produit par extraction d'électrons de l'aluminium. Le système électrochimique est complet, on assiste donc à une conduction ionique.

Pour le même système $\text{Al}/\text{H}_2\text{Pc}$, Loutfy et Sharp [74] ont observé les mêmes phénomènes à l'obscurité dont

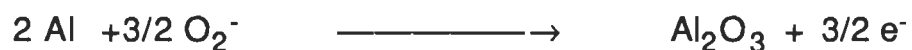
ils ont attribué l'origine aux réactions chimiques telle que l'oxydation de l'aluminium ou à une réaction interfaciale de l'aluminium avec le film de phtalocyanine.

Lors de l'étude photovoltaïque des cellules de type Al/surfactant aluminium phtalocyanine (SIAIPc)/Ag Dodelet et al. [75] supposent que la couche d'oxyde contient des pièges d'électrons situés à différentes profondeurs. Cette densité de pièges est distribuée sur la surface et à l'intérieur de cette couche. Sous l'influence du champ électrique au contact bloquant les électrons circulent du pigment au métal par des sauts d'un piège à un autre à travers la couche d'oxyde. Ces pièges sont probablement reliés à la présence de l'eau adsorbée et du groupement hydroxyle sur la surface et dans le volume de la couche d'oxyde donnant ainsi le courant d'obscurité.

Il en est de même de Stanbery et al. [18] qui attribuent le potentiel à l'obscurité à la réaction qui se produit entre les molécules d'eau et l'aluminium suivant la réaction:



ou la réaction en présence de l'oxygène de l'air qui interagit avec les molécules de Pc et introduit des ions O_2^- ce qui conduit ainsi à la formation d'une couche d'oxyde selon la réaction:



En étudiant des cellules photovoltaïques à base de la tétraphénylporphyrine (TPP) de type Al/Al₂O₃/TPP/Au, Nevin et Chamberlain [76],[77] ont observé un signal à l'obscurité qui varie avec le dopage (iode et la vapeur eau-oxygène de l'air) et la substitution de l'atome central de la porphyrine. Ils ont attribué cette variation du signal à l'obscurité à une perte des dopants suite au dopage. Cette perte mène à une détérioration de la réponse photovoltaïque et par conséquent conduit à une augmentation de la résistance, à une décroissance de la capacitance et à un changement dans la conductivité du type rectifiant au type ohmique.

Concernant les études faites sur la chlorophylle *a*, on note les travaux de Jones et al. [10] sur les différentes cellules photovoltaïques de type Al/Chl *a* en multicouche/métal. Ils ont observé une tension à l'obscurité qui persiste pendant des heures et qui

augmente en fonction du nombre de monocouches. A l'obscurité, le courant et la tension varient respectivement dans les intervalles $\{4.1 \times 10^{-10} - 5 \times 10^{-11} \text{ A}\}$ et $\{400 - 600 \text{ mV}\}$. En changeant l'atmosphère d'oxygène par une atmosphère d'azote, le signal à l'obscurité diminue quelque soit l'épaisseur du film. Le signal à l'obscurité se produit donc en présence d'oxygène et peut avoir comme origine la réaction électrochimique qui favorise la production de la couche d'oxyde. Ce signal pourrait aussi être expliqué par une forme de conduction par des impuretés créées par la présence d'oxygène dans le pigment organique.

Pour s'assurer que la couche d'oxyde est à l'origine du signal à l'obscurité et qu'elle joue un rôle très important dans la dégradation de la jonction et des performances photovoltaïques, Lawrence et al. [15] ont traité l'électrode d'aluminium par le dichromate qui a pour effet d'empêcher la corrosion de l'aluminium. En effet, le courant observé à l'obscurité, dans les cellules de type Al/Chl a multicouche/Ag, dépend du taux d'humidité. Pour une humidité de 40%, le courant est de 2 nA et sa valeur augmente à 12 nA pour un taux d'humidité de 60%. Ce courant devient très faible et indépendant de

l'humidité après le traitement de l'électrode d'aluminium par le dichromate.

En tenant compte des résultats des travaux cités ci-haut, on peut conclure que la couche d'oxyde ainsi que le volume du film organique sont tous les deux sièges du signal à l'obscurité. Dans ce qui suit, on présente les résultats qui confirment ces hypothèses.

En effet, les cellules de type Al/Chl *a*/Ag génèrent à l'obscurité une tension variant entre 300 et 700 mV et un courant variant entre 5 nA et 0.5 nA, alors que pour les cellules de type CdS/Chl *a*/Ag celles-ci varient respectivement entre 0 - 250 mV et 1 nA - 0.1 nA. Cette variation dépend des traitements préliminaires subis par la cellule. Les valeurs relativement élevées du courant et de la tension dans le cas des cellules de type Al/Chl *a*/Ag par rapport à celles de type CdS/Chl *a*/Ag semblent être dues à l'existence de la couche d'oxyde.

Si on suppose que le signal à l'obscurité dans les cellules de type CdS/Chl *a*/Ag est dû à l'oxygène de l'atmosphère qui diffuse dans le film de Chl *a* et crée ainsi des sites chargés donnant des pièges d'électrons suivant la réaction:



un certain nombre d'électrons acquièrent une énergie thermique suffisante à température ambiante et deviennent libres. Ces électrons diffusent jusqu'à la région de charges d'espace et se déplacent sous l'action du champ électrique et créent ainsi le courant à l'obscurité. Quant à la tension à l'obscurité, elle reflète la barrière de potentiel qui existe entre l'électrode et le film de Chl *a*.

Pour les cellules de type Al/Chl *a*/Ag, s'ajoute à ce phénomène celui qui a pour origine une réaction électrochimique, soit par la formation de la couche d'oxyde due à l'oxygène atmosphérique, soit par la formation de l'hydroxyde d'aluminium à partir des molécules d'eau de l'atmosphère. Le courant dans ce type de cellules sera la somme de deux courants d'origine différente. Afin de confirmer cette hypothèse une analyse en fonction du temps de vieillissement s'impose.

ii. Effet de vieillissement

Pour étudier le vieillissement des cellules Al/Chl *a*/Ag, nous avons suivi l'évolution de sa caractéristique I-V à l'air libre et à température ambiante. Nous constatons qu'après 48 heures, le courant à l'obscurité diminue d'un facteur de 10 et que la tension à l'obscurité augmente de 200 mV. Notons aussi que lors de cette période, le rapport de rectification diminue de la valeur 1×10^4 à la valeur 7×10^2 . D'autre part, la variation du courant en fonction de la tension, I-V, au cours du temps est toujours régi par le modèle de Shockley modifié combiné avec les mécanismes apparaissant aux faibles et aux tensions élevées. Les représentations semi-logarithmiques du courant en fonction de la tension appliquée sont données à la figure 44. Les variations observées de la tension et du courant à l'obscurité engendrent une modification des paramètres électriques dont nous donnons les valeurs dans le tableau 3.

L'analyse des caractéristiques I-V à différents temps montre que les mécanismes de conduction décelés dans la section 2 de ce chapitre, aux tensions faibles et élevées, sont toujours présents mais avec une

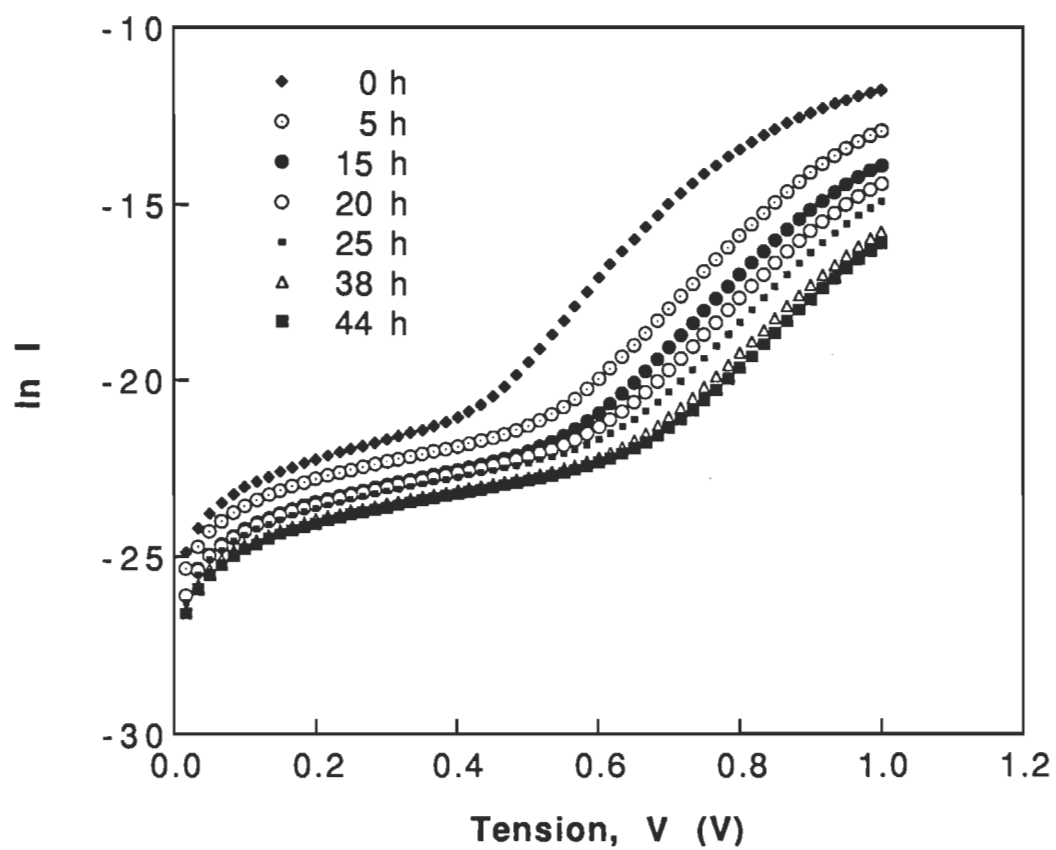


Figure 44: Caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique d'une cellule de type Al/Chl a/Ag pour différents temps.

Tableau 3

Paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque
de type Al/Chl a/Ag en fonction du temps.

Temps (heures)	$R_s(\Omega)$	$R_{sh}(\Omega)$	n	$I_{sat}(A)$
0	1.84×10^4	1.13×10^9	1.725	4.16×10^{-14}
48	2.86×10^5	6×10^9	1.878	1.81×10^{-16}

modification des grandeurs physiques telles que l'épaisseur de la couche d'oxyde, la barrière d'énergie et la densité de pièges.

En effet, pour les faibles tensions, l'analyse de la réponse électrique en terme du mécanisme de conduction par effet Schottky permet de déterminer l'épaisseur et la barrière de potentiel de la couche d'oxyde. Les mesures prises pendant les 48 heures montrent que cette couche d'oxyde augmente et tend à se stabiliser après cette période (voir figure 45). Quant à la barrière de potentiel de l'oxyde, elle subit une légère augmentation de 0.04 eV. Les mêmes observations ont été rapportées par Vink et al. [78] lors de l'étude de la formation de la couche d'oxyde à l'interface aSi-H et par Gauvin et Leblanc [79] en

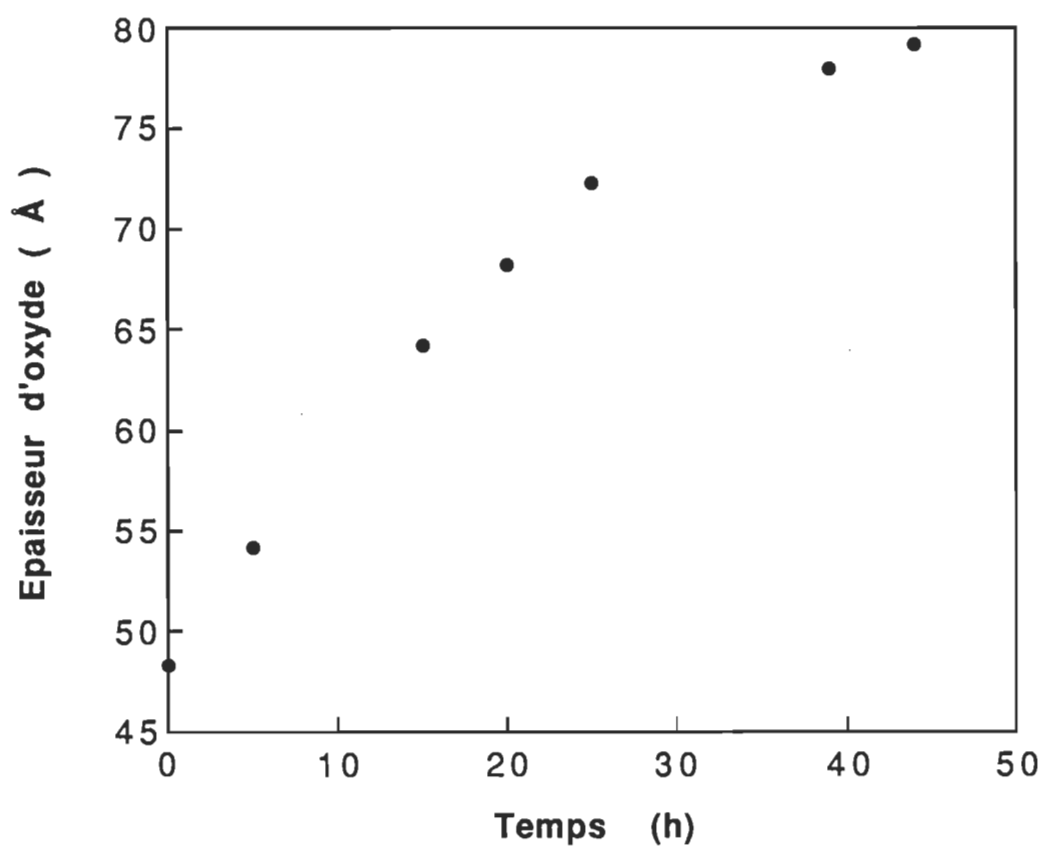


Figure 45: La variation de la couche d'oxyde d'aluminium à l'interface Al/Al₂O₃ en fonction du temps.

étudiant l'effet tunnel à travers la jonction Al/acide arachidique.

Pour les tensions élevées et pour différents temps, le courant limité par la charge d'espace apparaît pour les tensions supérieures à 1V, avec une densité de pièges qui augmente de $4 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ à $1.8 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ au cours de cette période. A priori, ce résultat semble cohérent avec les changements qui se produisent dans ce type de cellules. Quand la couche d'oxyde augmente, elle entraîne une augmentation du nombre d'états d'interface et comme la cellule est en contact continue avec l'air ambiant cela permet à l'oxygène de diffuser dans le film et de créer des états d'énergie localisés. Ces deux effets expliquent la variation de la densité totale de pièges. Ce qui se traduit par une augmentation de la résistance série (résistance de contact et du matériau) et de la résistance de shunt (résistance de fuite de la jonction).

En conclusion, l'augmentation de la densité de pièges au cours du temps peut être due en partie à l'accroissement de la couche d'oxyde. Cela explique la valeur élevée du signal à l'obscurité dans les cellules de type A et confirme que le signal à

l'obscurité est dû à l'existence de cette densité de pièges répartie sur la couche d'oxyde interfaciale ainsi que dans le volume du film.

A la figure 46, on présente la variation du courant à l'obscurité en fonction du temps pour les cellules de type Al/Chl *a*/Ag. La variation montre une décroissance rapide pendant les dix premières heures suivie d'une décroissance lente du courant. Afin de travailler dans les conditions relativement stables, les courbes présentées dans ce chapitre ont été prises une douzaine d'heures après la fabrication des cellules.

B. ANALYSE DE LA REPONSE ELECTRIQUE EN PRESENCE DE LA LUMIERE

En éclairant avec une lumière monochromatique la cellule de type Al/Chl *a*/Ag du côté de l'aluminium, on observe une augmentation du courant par rapport au courant à l'obscurité. Cette augmentation est due aux phénomènes de photo-génération de porteurs de charges.

En effet, dans les semi-conducteurs inorganiques la génération des photo-porteurs est un processus très simple au cours duquel les photons absorbés avec une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite créent une paire électron-trou dans la région de charge

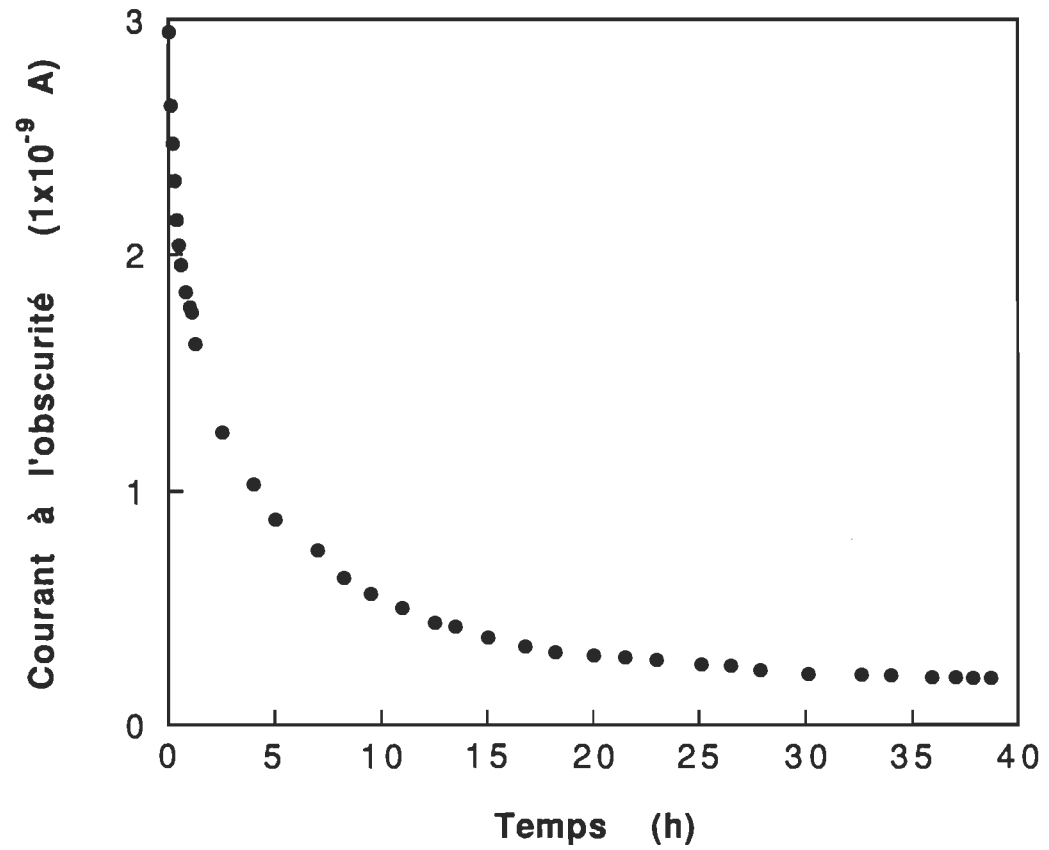


Figure 46: Représentation du courant à l'obscurité en fonction du temps.

d'espace. Le champ électrique à l'intérieur de cette région assure la séparation de l'électron et du trou. Dans les solides organiques, le phénomène de photo-génération est plus complexe. Généralement, l'allure du spectre d'action de ces solides nous renseigne sur le mécanisme de photo-génération des porteurs de charges. L'absorption optique dans le cas de ces matériaux s'explique souvent en terme d'excitons [14]. Ceci amène l'hypothèse que si les spectres d'absorption et d'action se ressemblent, l'étape première de la photoconduction est la production d'excitons. La lumière absorbée génère des excitons qui peuvent produire des porteurs de charges selon plusieurs mécanismes. Parmi ces mécanismes figurent entre autres l'interaction exciton-exciton, l'interaction exciton-porteurs de charges libres ou bien piégés et l'interaction exciton-défaut ou exciton-état de surface.

La représentation des spectres d'action et d'absorption donnée à la figure 47 dans le cas de ce type de cellules, présente une ressemblance ce qui permet de confirmer que le phénomène de photo-génération repose sur le processus de l'ionisation de l'exciton.

A la figure 48, on représente les caractéristiques I-V dans une échelle semi-logarithmique qui possèdent la même variation à l'obscurité et sous éclaircissement avec des paramètres électriques différents. Cela montre que même en présence de lumière la réponse électrique (I) est régie par l'équation 10 qui s'écrit dans ce cas sous la forme:

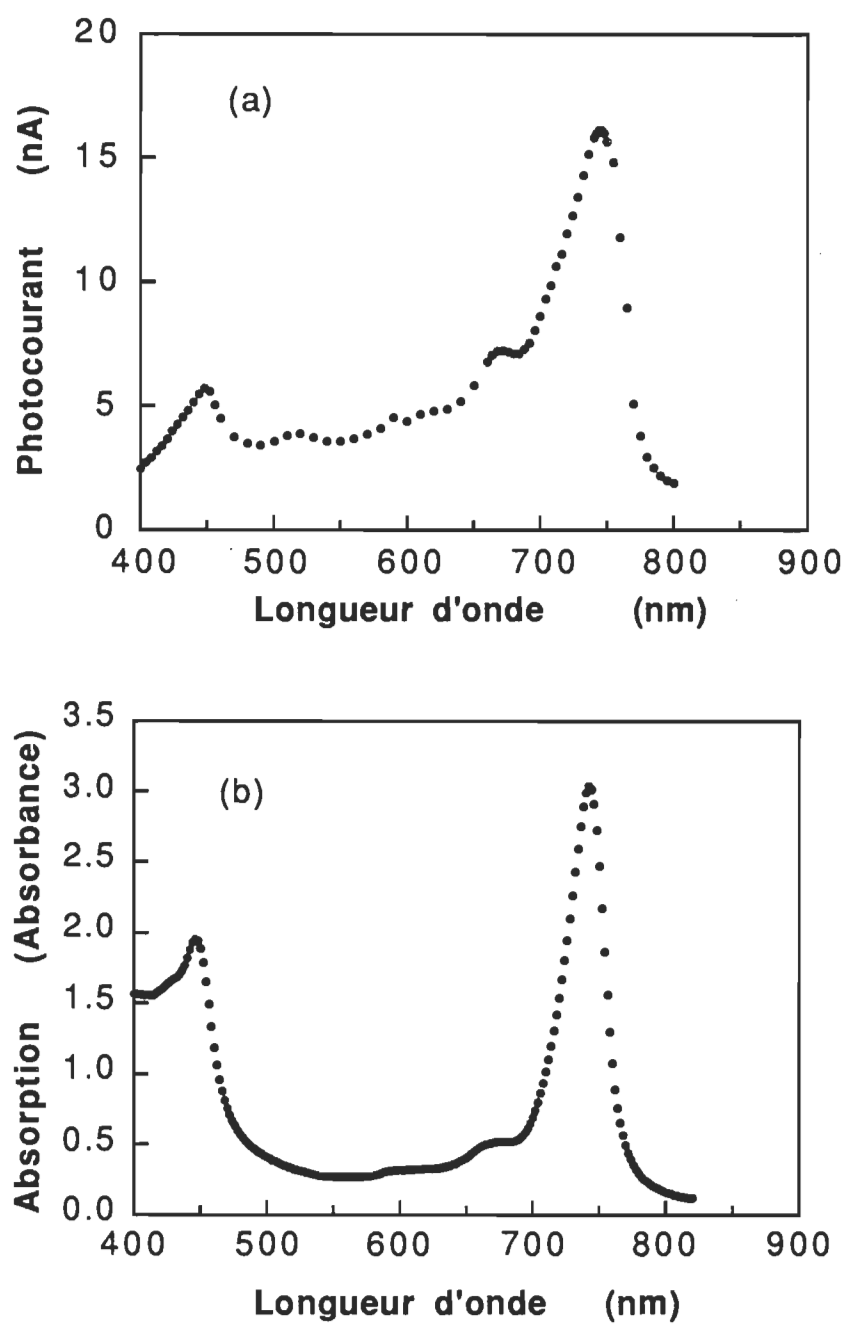


Figure 47: (a) Spectre d'action correspondant à une illumination du côté de l'aluminium et (b) spectre d'absorption.

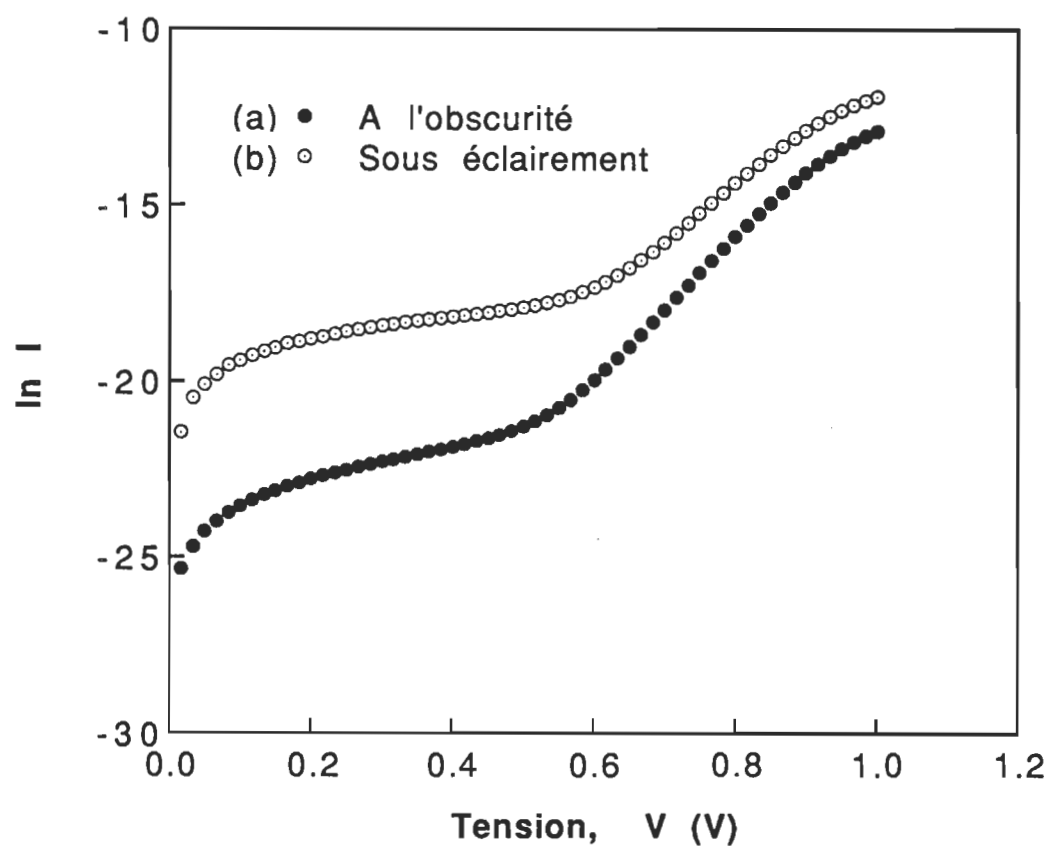


Figure 48: Représentation de la caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique (a) A l'obscurité et (b) sous éclairement.

$$I = I_{\text{satl}} \left[\exp(\beta_I (V - R_{\text{sl}} I)) - 1 \right] + \frac{V - R_{\text{sl}} I}{R_{\text{shl}}} - I_I$$

où I_I regroupe le photo-courant généré par absorption de la lumière ainsi que le courant à l'obscurité généré thermiquement et électrochimiquement. Les paramètres I_{satl} , R_{sl} , R_{shl} et β_I ont les mêmes significations que celles données précédemment.

Dans le tableau 4, on donne les valeurs des paramètres à l'obscurité et sous éclaircissement déterminés à partir de la méthode citée dans la section précédente.

Tableau 4

Valeurs des paramètres électriques en absence et en présence de lumière pour une cellule photovoltaïque de type Al/Chl a/Ag.

Paramètres	Obscurité	Lumière
$R_s (\Omega)$	2.58×10^4	1.22×10^4
$R_{\text{sh}} (\Omega)$	1.73×10^9	3.2×10^7
$I_{\text{sat}} (\text{A})$	4.48×10^{-15}	3.63×10^{-14}
n	1.81	1.87

Le tableau montre que la valeur de R_s reste toujours inférieure à celle de R_{sh} et que toutes les deux diminuent en présence de lumière, alors que les paramètres n et I_{sat} augmentent. Ces deux derniers paramètres dépendent de la barrière de potentiel à la jonction. En effet, lorsqu'on éclaire la cellule il y a augmentation de la densité de porteurs libres, il s'ensuit un déplacement du niveau de Fermi dans le semi-conducteur qui entraîne une diminution de la barrière. Cette diminution explique l'augmentation des valeurs de n et de I_{sat} .

Rappelons que la résistance (ou la résistivité) est d'une façon générale inversement proportionnelle à la conductivité. Sous éclairement la densité des porteurs de charges libres et par conséquent la conductivité dans la cellule augmente, ce qui explique la diminution de la valeur de la résistance série liée au contact et au volume du matériau. La diminution de la valeur de R_{sh} montre que les courants de fuite deviennent importants. Ces courants de fuite sont probablement dus à l'existence des états d'interface au niveau de la jonction et/ou à un changement au niveau des micro-structures qui forment le film [80].

Sous éclairement, la caractéristique I - V permet en outre de déterminer d'autres paramètres photovoltaïques tels que la tension à circuit ouvert V_{co} , le courant en court-circuit I_{cc} , le facteur de remplissage FF ("fill factor") et l'efficacité de conversion η à partir de l'intersection de la courbe I - V avec les deux axes. Si on multiplie l'axe des ordonnées par (-1) on retrouve la variation du photocourant

en fonction de la phototension (figure 49). On se ramène ainsi au cas obtenu à partir d'une résistance de charge placée à l'entrée du circuit représentant la cellule. La valeur de V_{co} observée pour des cellules fraîches est de l'ordre de 0.5 V et celle du I_{cc} est de 20 nA. La longueur d'onde utilisée, la section irradiée et l'intensité de la lumière incidente sont respectivement de 745 nm, 0.5 cm² et 7.7 x 10⁻⁶ W/cm². Les valeurs I_{cc} et V_{co} dépendent bien évidemment du coefficient de transmission au niveau de l'électrode de l'aluminium qui est de l'ordre de 30%. Le facteur de remplissage obtenu est de 30%. L'efficacité de conversion donnée par l'expression 11 (page 30) est de l'ordre de 0.1%.

Les paramètres électriques et photovoltaïques étant déterminés, examinons l'influence de la lumière sur le mécanisme de conduction. On a vu que la jonction et le volume du matériau sont influencés par la présence de la lumière. A la figure 50, on donne la caractéristique I-V dans une échelle semi-logarithmique, à l'obscurité et sous éclaircissement, après avoir supprimé l'effet de R_s et de R_{sh} . On remarque qu'il y a eu un étalement de la linéarité caractéristique de la diode de Schottky. Pour les faibles tensions, la représentation de $\ln(I_d)$ en fonction de $V^{1/2}$ (figure 51), permet de constater que dans le cas de l'éclaircissement on perd la variation linéaire et par conséquent un changement du mode de conduction.

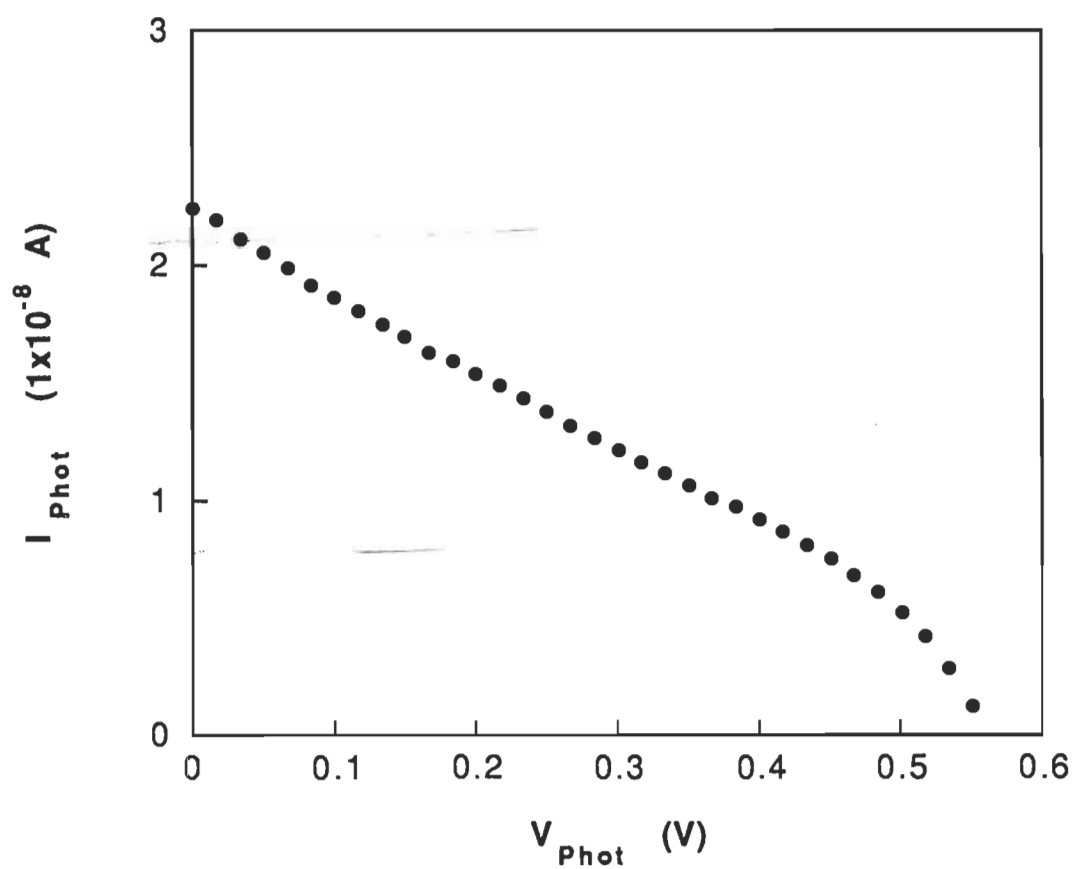


Figure 49: Représentation de I_{phot} en fonction de V_{phot} .

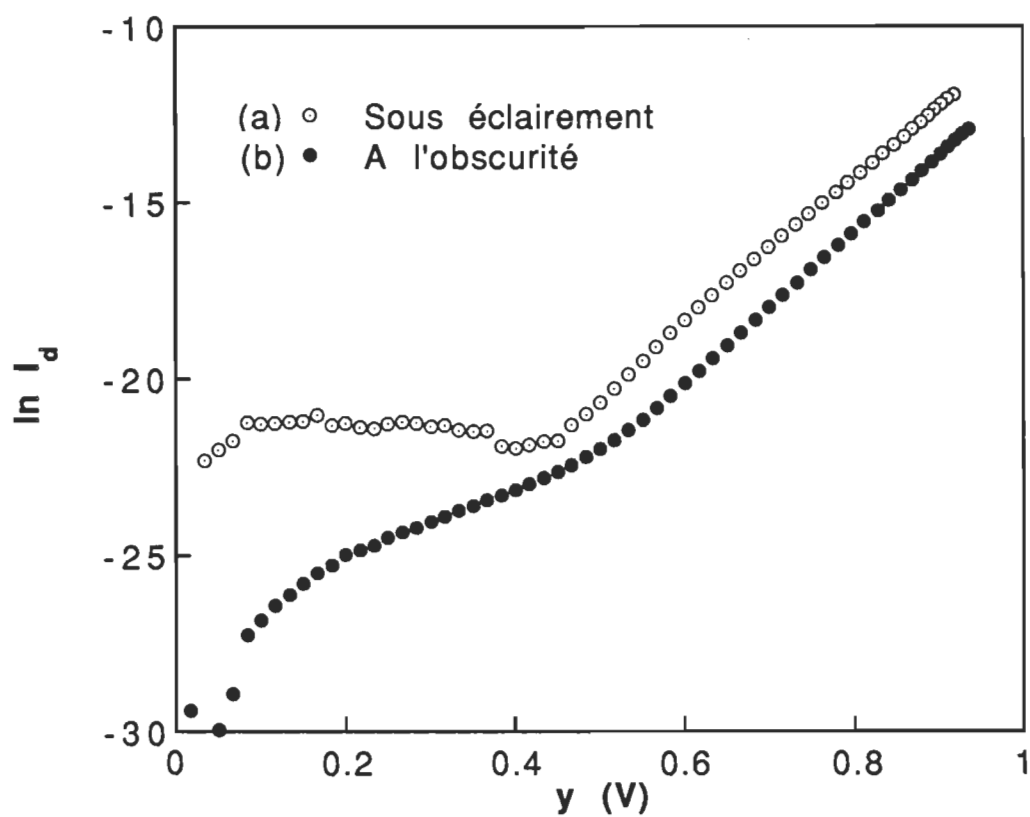


Figure 50: Représentation de la courbe I_d en fonction de y en échelle semi-logarithmique. (a) Sous éclairément et (b) à l'obscurité.

Après avoir analysé la réponse électrique en fonction de la tension dans le cas des deux types de cellules photovoltaïques à base de chlorophylle *a*, on peut maintenant comparer nos observations expérimentales et tirer des conclusions concernant leur fonctionnement.

On remarque que les cellules de type A présentent des valeurs différentes de celles de type B. En effet, dans les cellules de type A le facteur d'idéalité varie entre 1.5 et 4. Par contre dans les cellules de type B, celles-ci varient entre 1.2 et 6. Le courant de saturation dans les deux types de cellules varie respectivement entre 1×10^{-13} - 1×10^{-16} A et 1×10^{-10} - 1×10^{-13} A. La résistance série déterminée pour les cellules de type A varie entre 1×10^4 et $1 \times 10^7 \Omega$ et elle est supérieure à celle déterminée pour les cellules de type B qui varient entre 1×10^3 et $1 \times 10^5 \Omega$. L'intervalle de variation des paramètres montre que les mesures sont prises dans des conditions différentes, p. ex. âge, fabrication.

Cette différence dans les valeurs des paramètres n , R_s , R_{sh} et I_{sat} révèle que la nature de l'électrode est mise en jeu. L'électrode d'aluminium par sa couche d'oxyde entraîne un changement dans la jonction. En la substituant par une électrode de CdS, la réponse électrique dans l'intervalle des faibles tensions est différente. Cela montre que le mécanisme de conduction est contrôlé par l'électrode et non par le volume de Chl *a*, ce qui confirme la validité de l'hypothèse que le mécanisme de conduction est régi par effet Schottky [61].

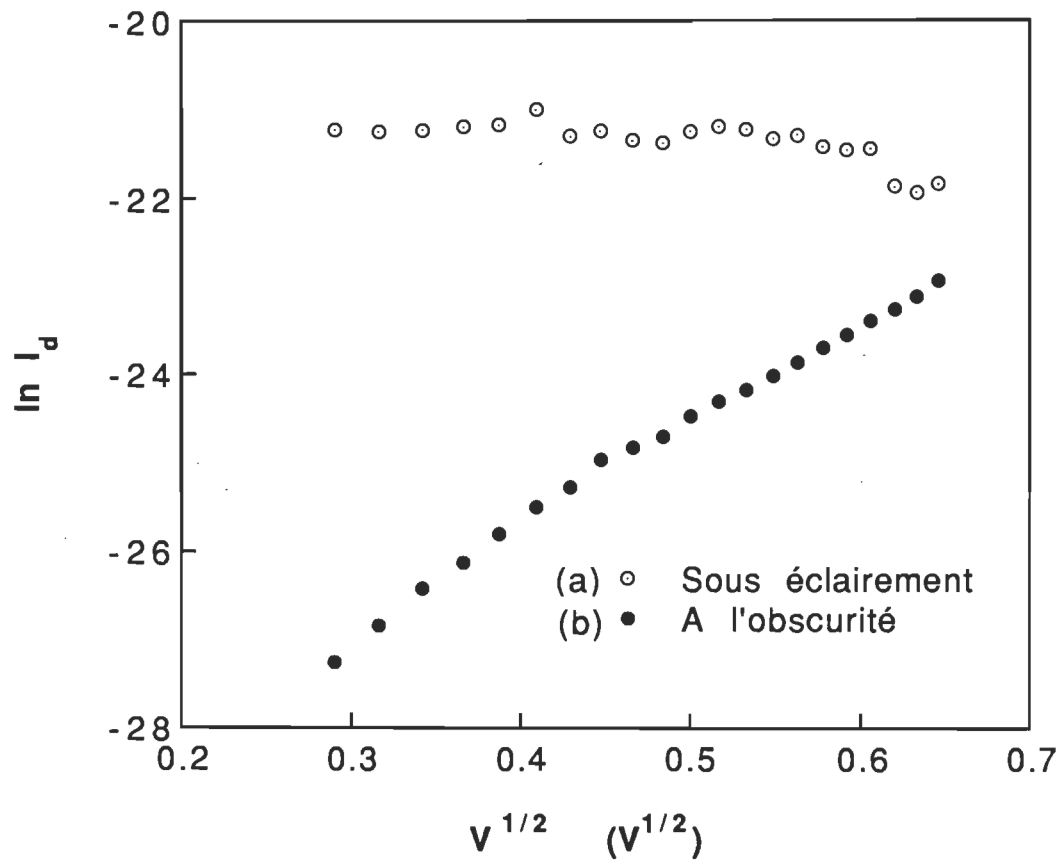


Figure 51: Représentation de I_d en fonction de $V^{1/2}$ en échelle semi-logarithmique. (a) Sous éclairement et (b) à l'obscurité.

Dans l'intervalle de tension 1-2 V, on constate que les deux types de cellules Al/Chl a/Ag et CdS/Chl a/Ag ne présentent pas les mêmes phénomènes de conduction qui sont respectivement le courant limité par la charge d'espace et le modèle de Shockley. Cela peut s'expliquer par le fait que les fonctions de travail sont différentes pour les deux matériaux qui constituent les électrodes et, par conséquent, le phénomène d'injection des porteurs de charges à partir des électrodes sera différent. Ceci conduit donc à des barrières de potentiel différentes au niveau de l'interface. Pour atteindre le régime du courant limité par la charge d'espace, il faut appliquer une tension plus élevée sur les cellules de type CdS/Chl a/Ag que sur celle de type Al/Chl a/Ag. On a tenté d'augmenter l'intervalle jusqu'à 4 volts pour les cellules de type B. Effectivement, on a observé un courant limité par la charge d'espace à partir de 2.5 V. La densité de pièges que nous avons déterminée a une valeur de $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$. Elle est inférieure à celle déterminée pour les cellules de type Al/Chl a/Ag qui est de l'ordre de $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$. La différence peut s'expliquer par les états d'interface introduits par la couche d'oxyde.

C. ETUDE DE LA REPONSE ELECTRIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

L'étude de la caractéristique I-V d'une cellule de type Al/Chl a/Ag à l'obscurité et à température ambiante a révélé que la réponse électrique est régie par le mécanisme de conduction de type Schottky dans la région des faibles tensions {0, 0.5V}, et par une

conduction limitée par une charge d'espace dans la région des tensions élevées {1 V, 2 V}. Afin de vérifier la validité de ces modèles, une étude de la caractéristique courant-tension en fonction de la température est nécessaire. L'objectif de cette section est de présenter l'influence de la température sur la courbe I-V.

Les mesures de la caractéristique I-V en fonction de la température ont été prises sur une dizaine de cellules. Lorsque la température varie, le comportement électrique diffère d'une cellule à une autre. Toutefois, on peut distinguer deux sortes de comportement que nous présentons sur les figures 52a et 52b qui donnent les caractéristiques I-V en échelle semi-logarithmique dans un intervalle de température compris entre -10°C et 50°C . Ces caractéristiques présentent une variation obéissant à l'équation (8). Les paramètres n , R_s , R_{sh} et I_{sat} déterminés à partir de la méthode présentée dans le chapitre IV, section 1 sont présentés dans le tableau 5. Notons que le courant et la tension à l'obscurité varient en fonction de la température.

Nous exploiterons ces caractéristiques pour les régions de tensions faibles et élevées.

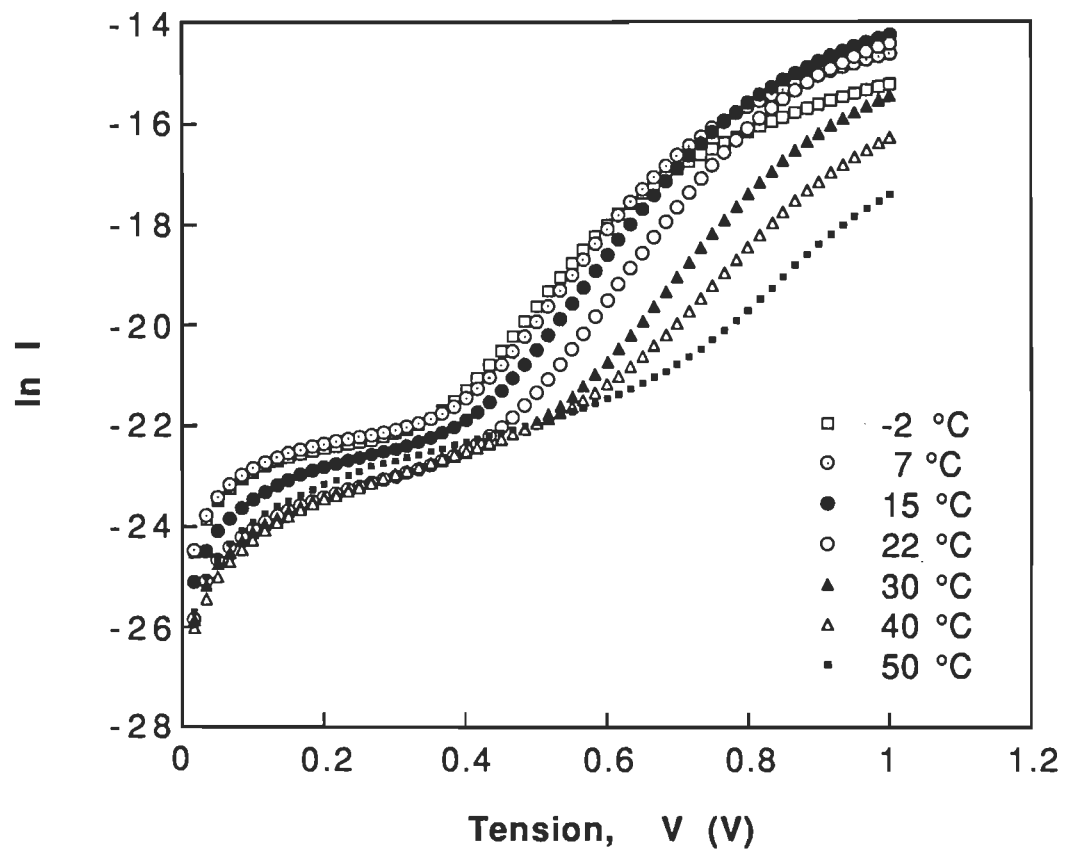


Figure 52: (a) Caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique pour différentes températures (cellule 1).

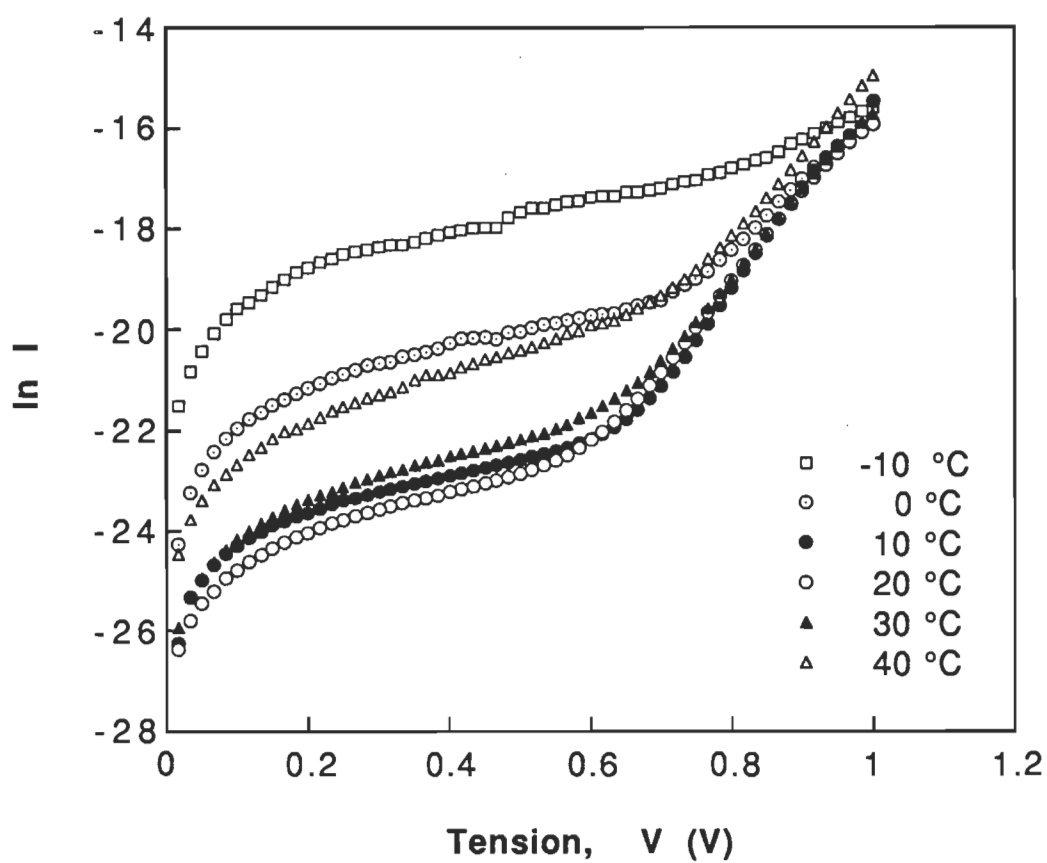


Figure 52: (b) Caractéristique I-V en échelle semi-logarithmique pour différentes températures (cellule 2).

Tableau 5

**Variation des paramètres électriques
en fonction de la température**

a) cellule 1

Température (°C)	$R_s (\Omega)$	$R_{sh}(\Omega)$	n	$I_{sat}(A)$
- 2	1.46×10^6	2.1×10^9	1.86	8.39×10^{-14}
7	6.43×10^5	1.9×10^9	1.83	4.80×10^{-14}
15	3.00×10^5	1.8×10^9	1.79	1.56×10^{-14}
22	2.66×10^5	3.1×10^9	1.86	9.88×10^{-15}
30	5.97×10^5	3.3×10^9	2.04	9.02×10^{-15}
40	1.08×10^6	3.9×10^9	2.15	6.23×10^{-15}
50	2.68×10^6	2.6×10^9	2.19	1.91×10^{-15}

b) cellule 2

Température (°C)	$R_s (\Omega)$	$R_{sh}(\Omega)$	n	$I_{sat}(A)$
- 10	- - -	3.75×10^7	4.57	2.99×10^{-11}
0	4.71×10^5	5.70×10^8	2.09	2.79×10^{-15}
10	3.96×10^5	3.80×10^9	1.69	4.50×10^{-17}
20	3.80×10^5	5.05×10^9	1.77	8.26×10^{-17}
30	2.16×10^5	2.45×10^9	1.86	2.34×10^{-16}
40	4.40×10^4	2.09×10^9	2.20	8.98×10^{-15}

a. Faibles tensions

1. Caractéristique I-V en fonction de la température

Rappelons que l'exploitation des résultats obtenus pour les cellules 1 et 2 est effectuée après retrait des effets de R_s et R_{sh} . Après analyse des courbes expérimentales dans l'intervalle des faibles tensions (0-0.5V), la cellule 1 présente un écartement du modèle de Shockley pour les tensions proches de zéro et pour des températures inférieures à 20°C. Pour le reste de la tension appliquée, la réponse électrique suit le modèle de Shockley. La cellule 2 présente le même phénomène, mais pour des températures inférieures à 10°C. Ce phénomène peut être attribué à plusieurs facteurs et notamment à l'évolution de la couche d'oxyde en fonction du temps. En effet, au début de la mesure, cette couche est faible d'autant plus que l'oxydation de l'aluminium n'est probablement pas favorisée dans ce domaine de température {-10 °C à 20 °C}. Le mécanisme de conduction n'est donc pas conditionné par la couche d'oxyde. Lorsque le temps et la température augmentent, cette couche d'oxyde croît et quand celle-ci atteint une certaine épaisseur, elle conditionne le mécanisme de conduction

respectivement observé pour les températures supérieures à 20°C pour la cellule 1, et 10°C pour la cellule 2.

Dans l'intervalle des faibles tensions , le mécanisme de conduction par effet Schottky est régi par l'équation [22] suivante:

$$I_d = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_b}{kT}\right) \exp(\beta_s V^{1/2})$$

avec

$$\beta_s = \frac{e}{kT} \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon d}}$$

ou en appliquant le logarithme:

$$\ln I_d = \ln \alpha_s + \beta_s V^{1/2}$$

avec

$$\ln \alpha_s = \ln A^* T^2 - \frac{\phi_b}{kT}$$

La représentation de I_d en fonction de $V^{1/2}$ pour une température fixe donne une droite dans une représentation semi-logarithmique. A la figure 53, on présente la variation de $\ln(I_d)$ en fonction $V^{1/2}$ pour différentes températures. Pour les deux cellules, les courbes mettent en évidence une partie rectiligne dans l'intervalle de température compris entre 20°C et 50°C. Le fait d'obtenir des droites permet de vérifier que le mécanisme de

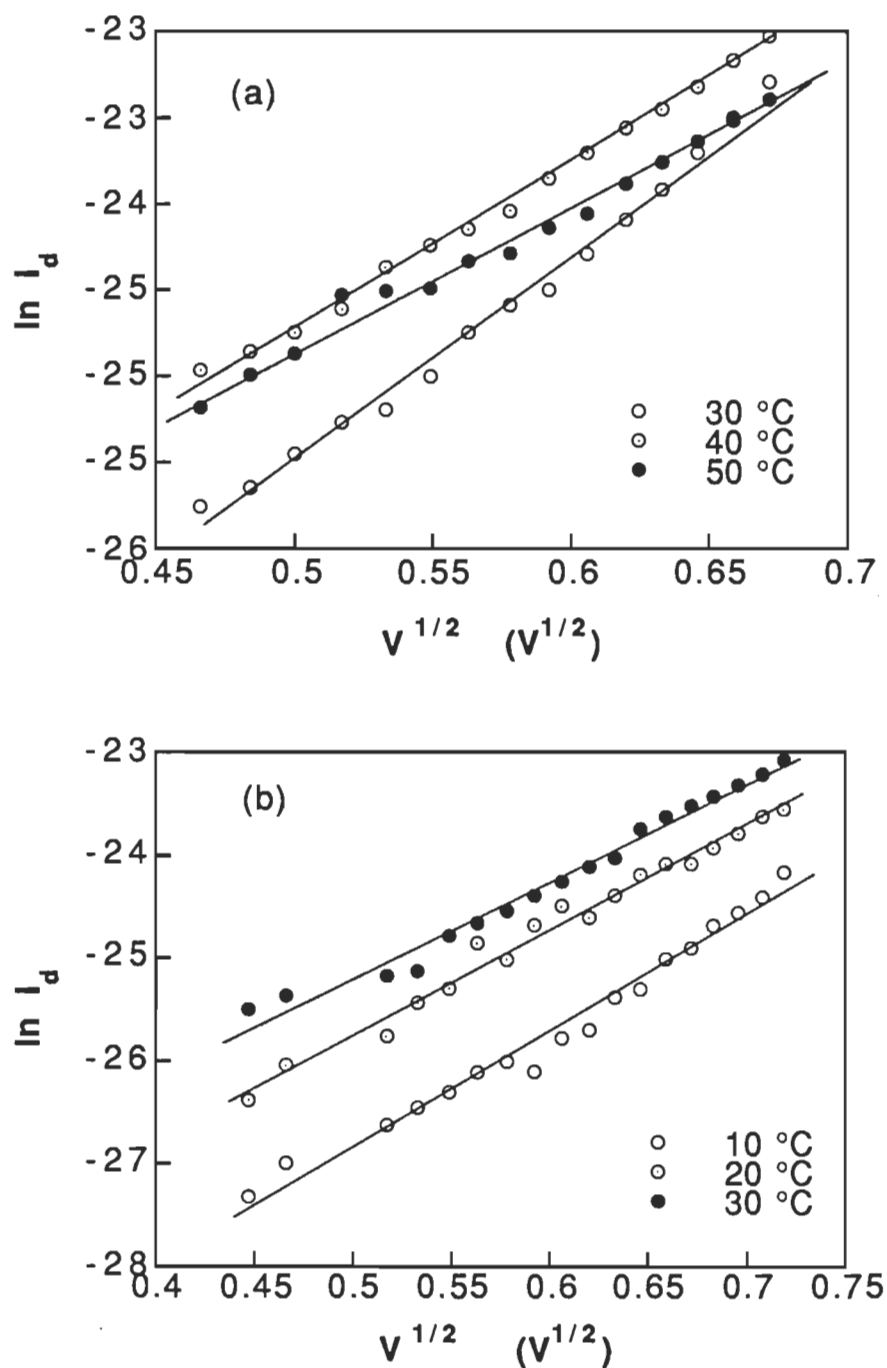


Figure 53: Représentation de I_d en fonction de $V^{1/2}$ en échelle semi-logarithmique pour différentes températures. (a) Cellule 1 et (b) cellule 2.

conduction par effet Schottky est valable pour interpréter la réponse électrique dans cet intervalle de tensions. Par ailleurs, l'ordonnée à l'origine de ces courbes ($\ln \alpha_s$) permet d'évaluer la barrière de potentiel à l'interface Al/Al₂O₃ [43]. Ces valeurs sont données au tableau 6. Lorsqu'on présente $\ln \alpha/T^2$ en fonction de $1/kT$ on obtient directement la valeur de ϕ_b . On trouve une valeur de l'ordre de 1 eV qui correspond à celle calculée dans la section b (page 108) de ce chapitre et qui concorde à celle déterminée par Antula [64]. Les valeurs de β_s déterminées pour différentes températures, à partir de la pente des droites données à la figure 53, sont présentées dans le tableau 6. On remarque que β_s augmente lorsque la température diminue. Cette variation de β_s montre que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec la température.

Tableau 6
Valeurs de $\ln \alpha_s$, β_s et de
l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium

a) Cellule 1

Température (°C)	$\ln \alpha_s$	β_s	Épaisseur (Å)
30	-31.43	11.06	47.5
40	-29.50	9.59	69.4
50	-28.96	8.23	88.3

b) Cellule 2

Température (°C)	$\ln \alpha_s$	β_s	Épaisseur (Å)
10	-32.41	11.18	62.3
20	-31.14	10.62	64.4
30	-29.74	9.19	80.4

Nous avons signalé auparavant, à la section A-3 du chapitre IV que l'augmentation de la couche d'oxyde qui peut atteindre 80 Å, traduit le vieillissement de la cellule.

2. Caractéristique I-T en fonction de la tension

Le courant en fonction de la température s'exprime à partir de l'équation (22) par la relation:

$$\ln \frac{I_d}{T^2} = \alpha' - \frac{\phi_b}{kT}$$

avec $\alpha' = \ln A + \beta_S V^{1/2}$

La représentation de $\ln I/T^2$ en fonction de $1/T$ à tension constante, dans le cas de l'effet Schottky est une variation linéaire. A la figure 54, on présente le résultat obtenu pour les deux cellules dont les courbes traduisent la variation du $\ln(I_d/T^2)$ en fonction de $1/T$. Les variations obtenues ne sont pas linéaires et présentent une transition autour de la région de température située entre 15°C-20°C. On remarque que pour les températures $T < 15^\circ\text{C}$ le courant décroît lorsque la température augmente. Cette observation semble en contradiction avec

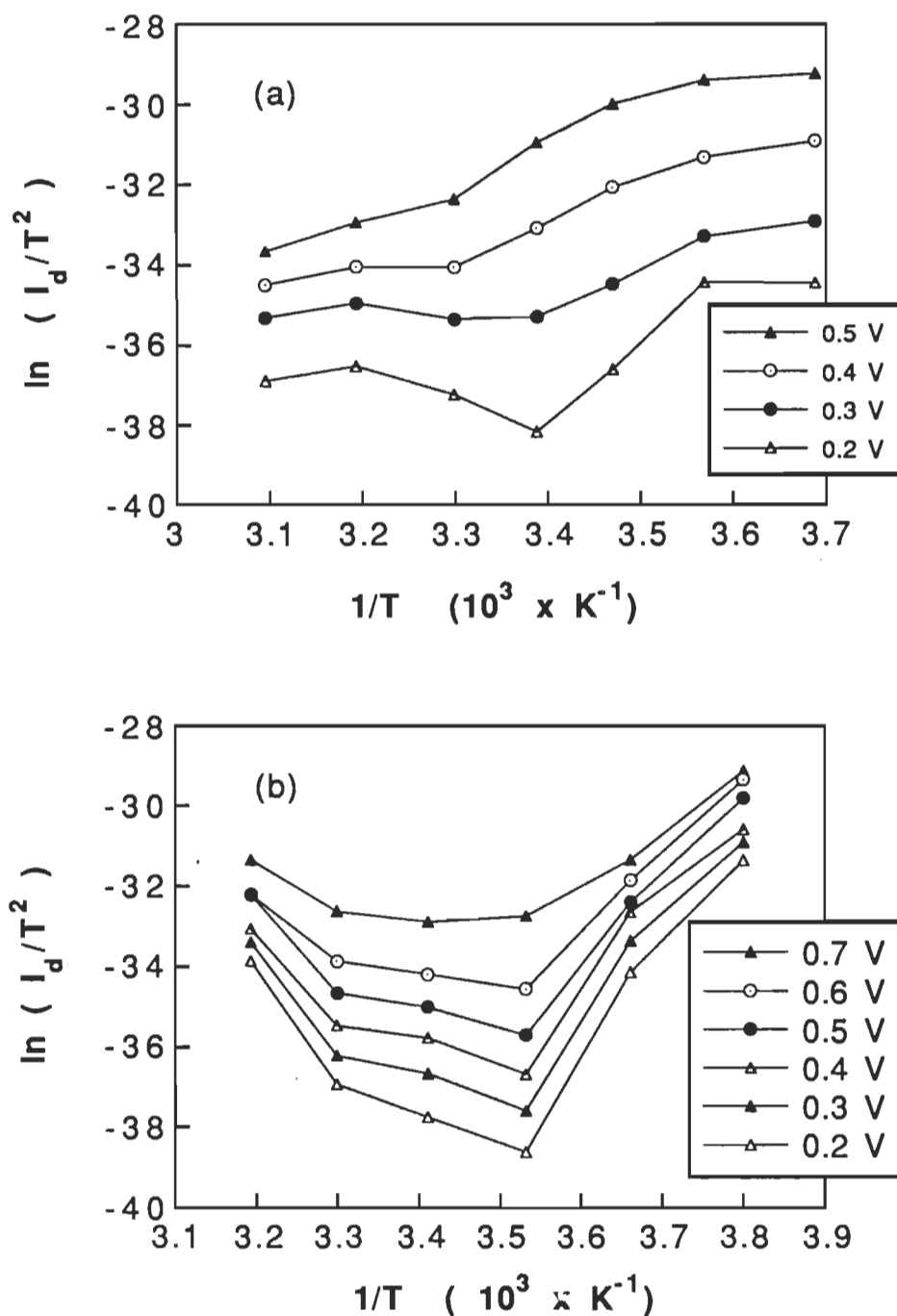


Figure 54: Représentation de I_d/T^2 en fonction de $1/T$ en échelle semi-logarithmique pour différentes tensions. (a) Cellule 1 et (b) cellule 2.

l'accroissement du courant par agitation thermique qui est généralement donnée par la relation:

$$I \propto \exp \left(\frac{-\Delta E}{kT} \right)$$

Les courbes ne présentent donc pas de variation linéaire et traduisent une anomalie dans la variation du courant en fonction de la température. Cette anomalie peut être due à plusieurs phénomènes, en particulier le vieillissement des cellules en fonction du temps.

Comme nous l'avons signalé à la section A3 (page 135), le signal à l'obscurité varie en fonction du temps. Il est à noter que les mesures effectuées sur une cellule peuvent s'étaler sur une période de 24 heures afin de pouvoir balayer tout l'intervalle de température. Cette condition expérimentale nous a incité à étudier la variation du signal à l'obscurité en fonction du temps pour différentes températures couvrant l'intervalle -10°C et 50°C . A la figure 55 (courbe a), on présente la variation du courant à l'obscurité pour une température de -7°C . On remarque que ce courant croît en fonction du temps. Cet accroissement peut être attribué à un arrangement dans la structure du film de Chl *a*. Le film de Chl *a* micro-cristallin qui nécessite une teneur en eau minimale, est composé de molécules de Chl *a* attachées en paire à deux

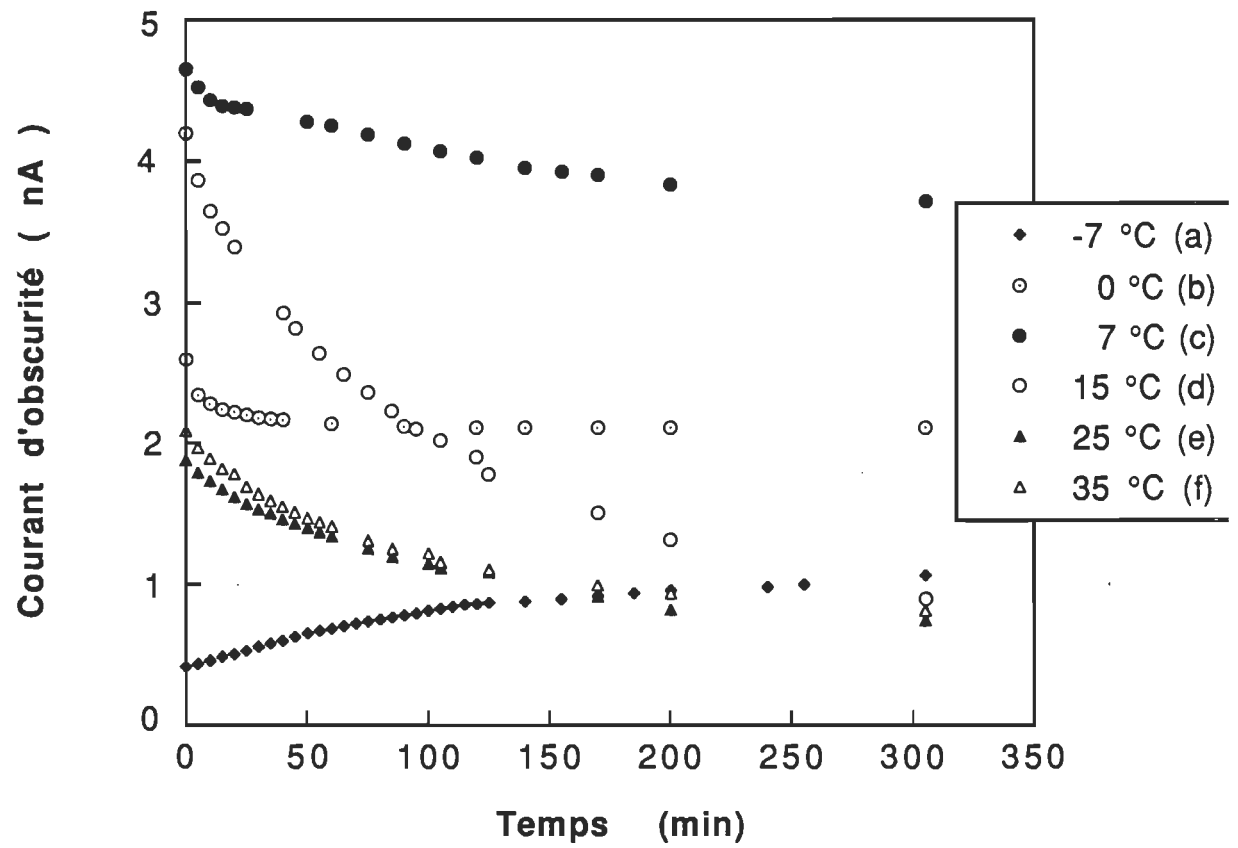


Figure 55: Variation du courant à l'obscurité en fonction du temps pour différentes températures.

molécules d'eau par des liaisons hydrogènes [3]. Ces liaisons sont très sensibles à l'agitation thermique et deviennent plus importantes lorsque la température est inférieure à 0°C. La diminution de la température contribue alors à une augmentation du nombre de porteurs piégés ce qui réduit partiellement le nombre de porteurs libres. Les porteurs qui subsistent sont alors plus mobiles du fait de la diminution du nombre de pièges et la conductivité dans le film se trouve ainsi augmentée. Signalons qu'à la figure 55 (courbe a), on remarque que le courant après 100 min augmente de 0.4 nA par rapport à sa valeur initiale au temps $t=0$ et que cette valeur tend vers une constante.

A partir de la valeur du courant à l'état final (-7°C), on porte la température de la cellule à 0°C. On remarque que le courant à l'obscurité augmente par agitation thermique. L'évolution du courant à l'obscurité à 0°C en fonction du temps est représentée sur la figure 55 (courbe b). On assiste cette fois-ci à une décroissance du courant et sa valeur tend à se stabiliser après une durée de 100 min comme pour la mesure à -7°C. L'écart entre les valeurs du courant à $t = 0$ et $t = 100$ min est de 0.5 nA. Cette décroissance du courant semble être due à une augmentation du nombre de pièges qui capturent les porteurs libres générés thermiquement. La formation de

ces pièges est favorisée par les liaisons hydrogènes qui deviennent moins importantes à cause de l'apport thermique et facilitent ainsi la diffusion de l'oxygène dans le film qui contribue à son tour à la formation de pièges (voir section b.3, page 121).

Les courbes c, d, e et f à la figure 55 donnent la variation du courant à l'obscurité en fonction du temps pour les températures respectives 7°C, 15°C, 25°C et 35°C. Les courbes présentent une décroissance en fonction du temps. L'écart entre les valeurs du courant à $t = 0$ et $t = 100$ min est de 2.2 nA pour une température de 15°C alors que celui-ci a une valeur plus faible et égale à 0.7 nA pour une température $T = 7^\circ\text{C}$. En partant de 15°C, on remarque que lorsque la température augmente les pièges se vident davantage et le nombre de porteurs de charges libres générés thermiquement augmente. A 25°C, l'écart est de 1.1 nA, cet écart est le même que celui correspondant à 35°C.

Les différentes observations que nous venons d'énumérer permettent de suggérer que pour des températures inférieures à 0°C, le film de Chl a subi un réarrangement. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons procédé à une analyse spectrale de la chlorophylle a électrodéposée. La variation du photocourant en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures est

représentée à la figure 56. On remarque que les maxima du photocourant ne se sont pas déplacés et que leur intensité varie avec la température. La représentation des maxima d'absorption en fonction de la température pour différentes longueurs d'onde dans un diagramme d'Arrhenius (figure 57) montre un changement dans la variation du courant qui se produit autour de 20°C. Ce phénomène est dû à la dissociation des excitons générés par la lumière avec les pièges existants dans le film de Chl *a* [81].

La variation du courant d'obscurité en fonction de la température à différents intervalles de temps est représentée à la figure 58. On remarque que cette variation est non linéaire et présente une transition entre 15°C et 20°C. Le même phénomène est observé dans la figure 54 et la figure 57. En premier lieu, on peut attribuer le phénomène observé dans la figure 54 au courant à l'obscurité I_{obs} qui varie de la même façon que celui obtenu pour les faibles tensions et, on parlera d'une domination du courant à l'obscurité dans cette région de tension. Afin de mettre en évidence, cette supposition on remarque que lorsqu'on augmente la tension appliquée (figure 59), le phénomène disparaît, mais la transition autour de 15-20 °C demeure, et le courant généré par la tension appliquée devient dominant. Ceci nous laisse croire que le phénomène observé autour de 15°C soit dû à

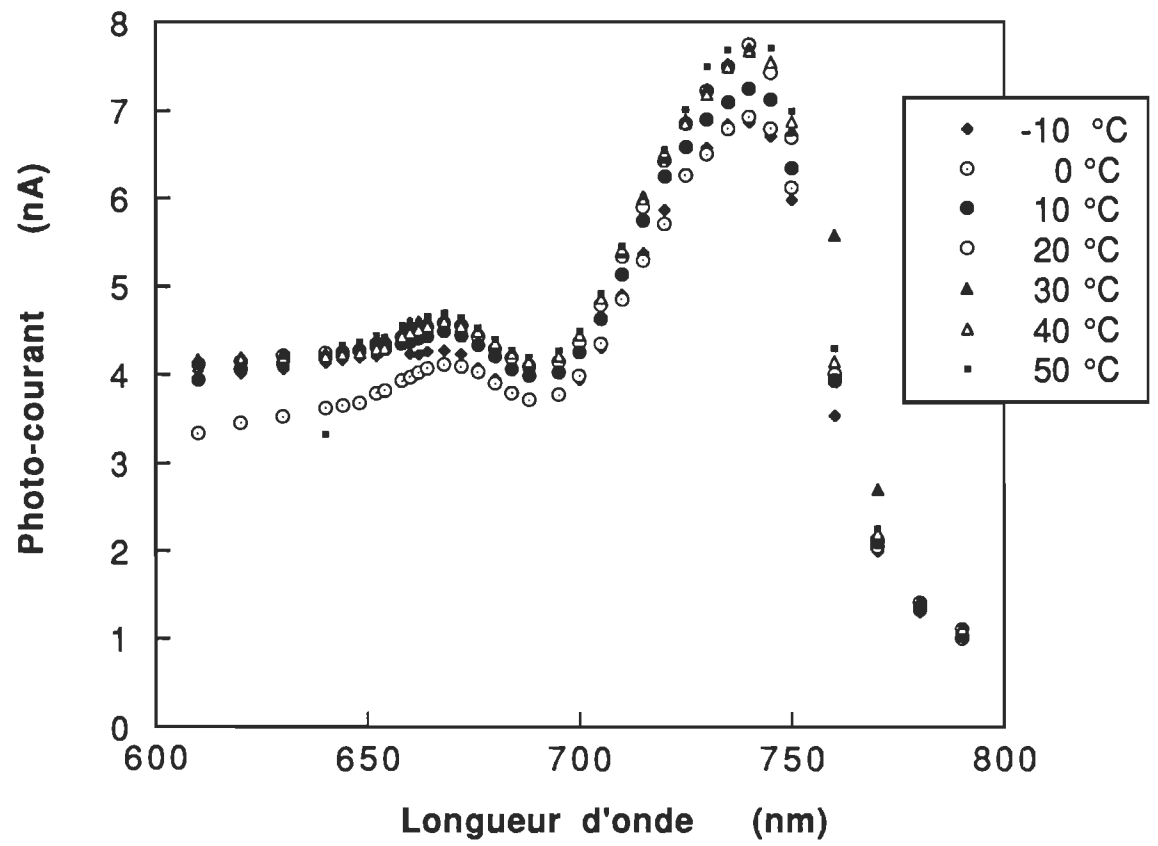


Figure 56: Spectre d'action pour différentes températures.

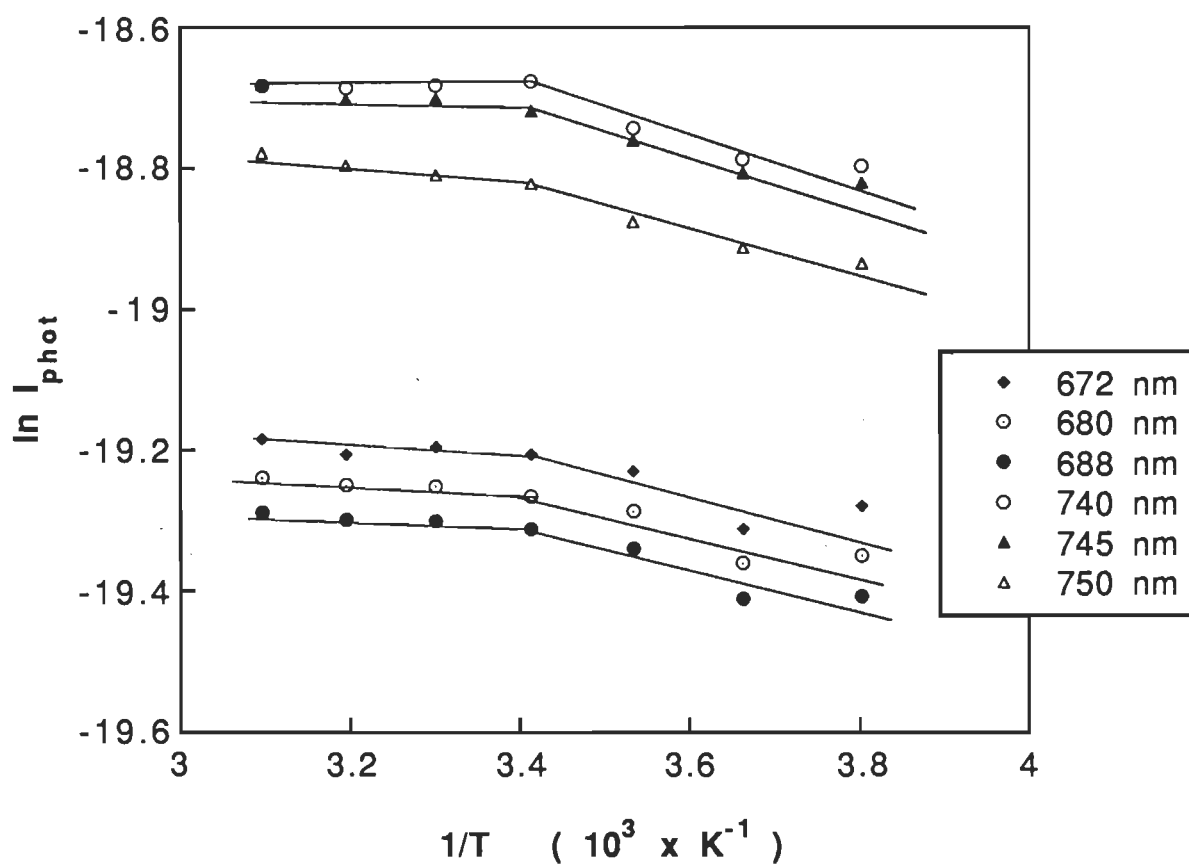


Figure 57: Représentation de $\ln (I_{\text{phot}})$ en fonction de $1/T$ pour différentes longueurs d'onde.

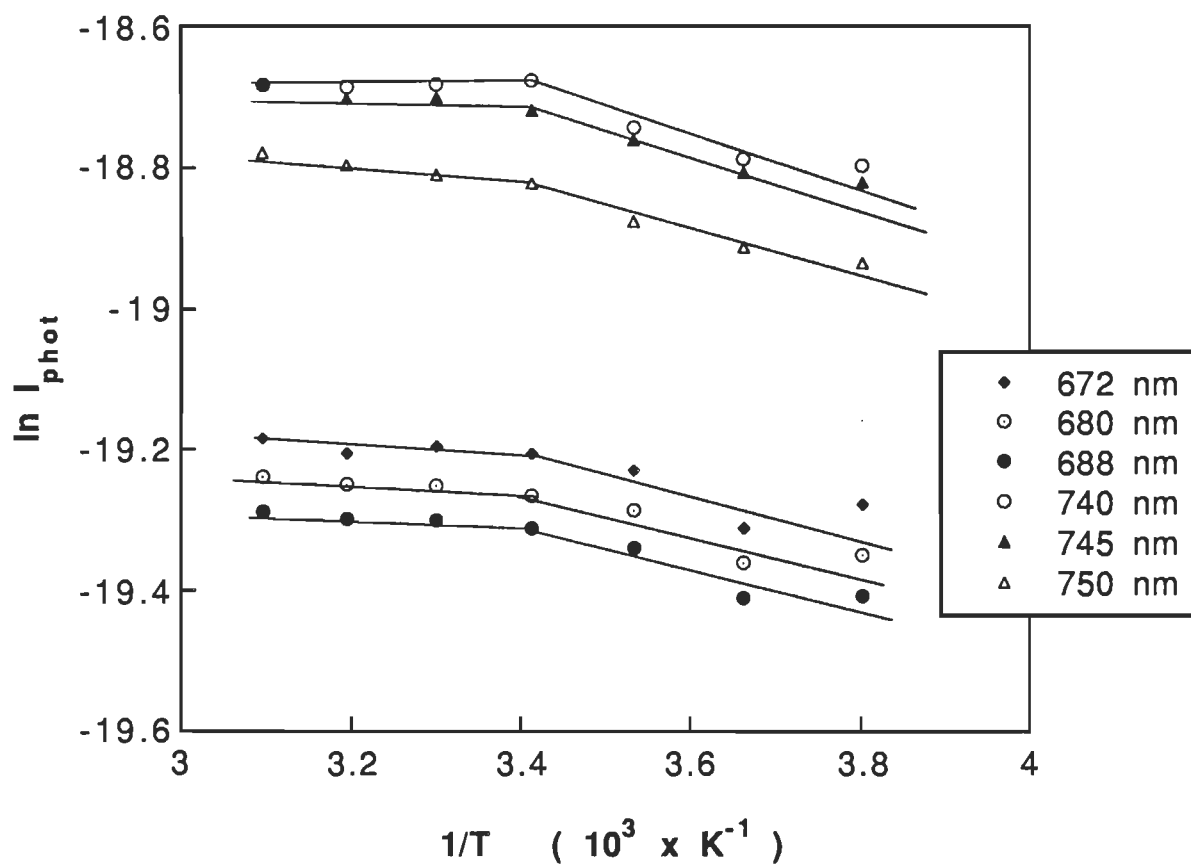


Figure 57: Représentation de $\ln (I_{\text{phot}})$ en fonction de $1/T$ pour différentes longueurs d'onde.

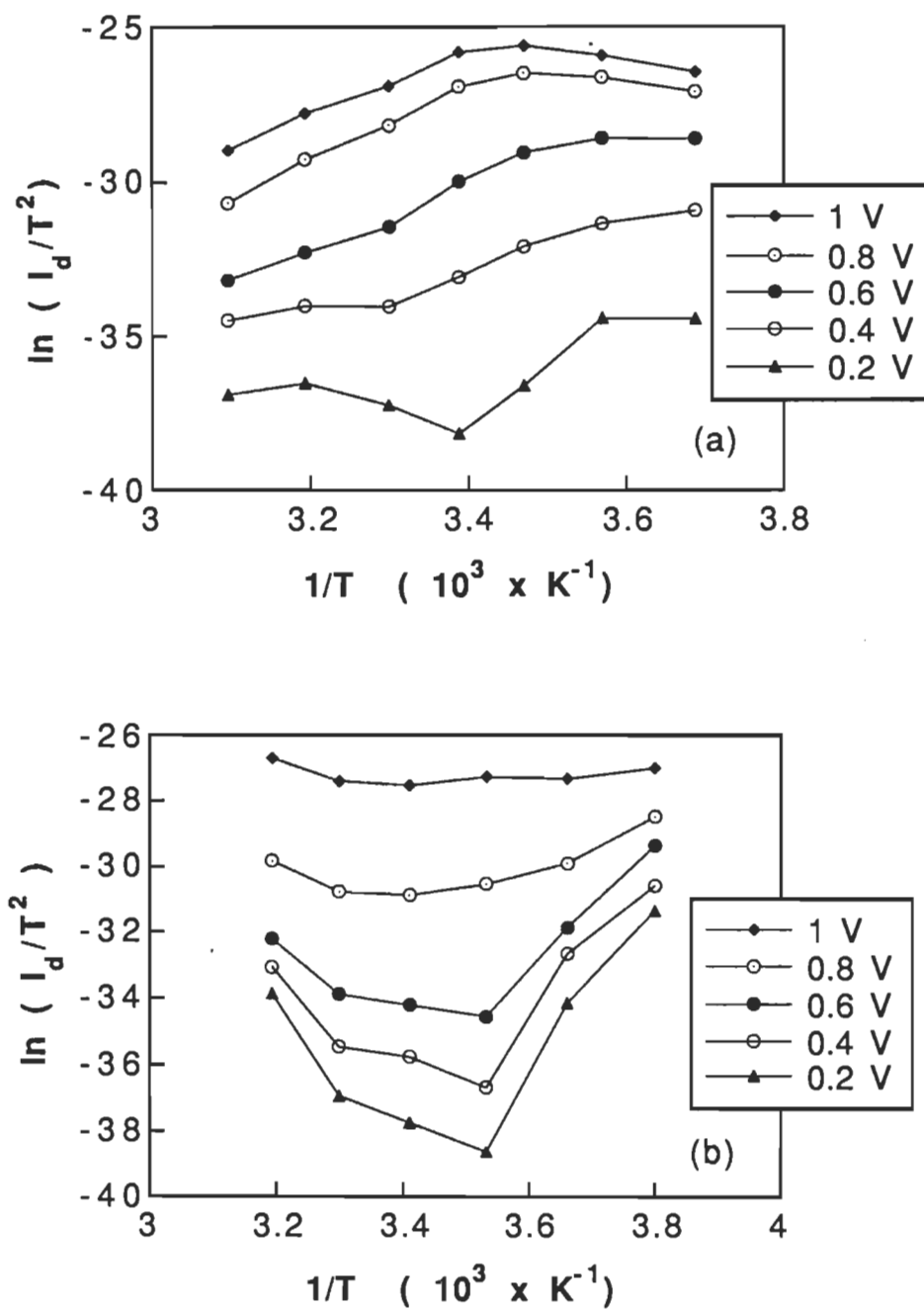


Figure 59: Représentation de $\ln(I_d/T^2)$ en fonction de $1/T$ pour différentes tensions (a) Cellule 1 et (b) cellule 2.

un changement de structure qui se produit dans le film. Ce phénomène a déjà été rapporté par Boussaâd et al. [82] et l'expliquent par un changement de structure qui se produit dans le film de Chl *a* à des températures inférieures à 15°C. Une variation similaire du courant en fonction de la température a été rapportée par Holwill et al. [83] pour un système de type métal/colorant/SnO₂/métal. Ces auteurs attribuent la transition à un changement qui se produit dans le mécanisme de conduction ainsi qu'à l'existence de pièges dans le matériau. Le mécanisme de conduction passe d'un mécanisme contrôlé par l'électrode à celui contrôlé par le volume.

b. Tension élevée

1. Caractéristique I-V en fonction de la température

Le courant en fonction de la tension appliquée, à l'obscurité et à température ambiante, pour les tensions supérieures à 1 V présente une conduction limitée par une charge d'espace. Ce mécanisme est régi par l'équation (42) de la forme:

$$I \propto V^n$$

La représentation de la courbe I-V dans un diagramme log-log donne une variation linéaire. Pour que la réponse électrique puisse suivre le régime de SCLC (bande plate), on doit appliquer des tensions supérieures à 1 V, mais pour des raisons inhérentes à nos cellules (vieillissement, conditions de préparation des cellules et de mesures) celles-ci se détériorent grandement. Nous n'avons donc pas pu étudier nos cellules sur une large échelle de température. La réponse électrique dans cet intervalle de tension, pour des températures comprises entre 15°C et 35°C, est représentée en échelle logarithmique sur la figure 60. Les valeurs de la densité de pièges et de la température caractéristique T_c (température de formation des pièges dans le film de Chl *a*), sont déterminées à partir de la relation (42) et elles sont données dans le tableau 7.

Tableau 7
Valeurs des grandeurs H_a , T_c , γ et I pour
différentes températures

$T^\circ\text{C}$	H_a/cm^3	$T_c\ ^\circ\text{C}$	γ	I
15	1.57×10^{17}	1440	0.83	5
25	3.07×10^{17}	1192	0.80	4
35	6.28×10^{17}	924	0.75	3

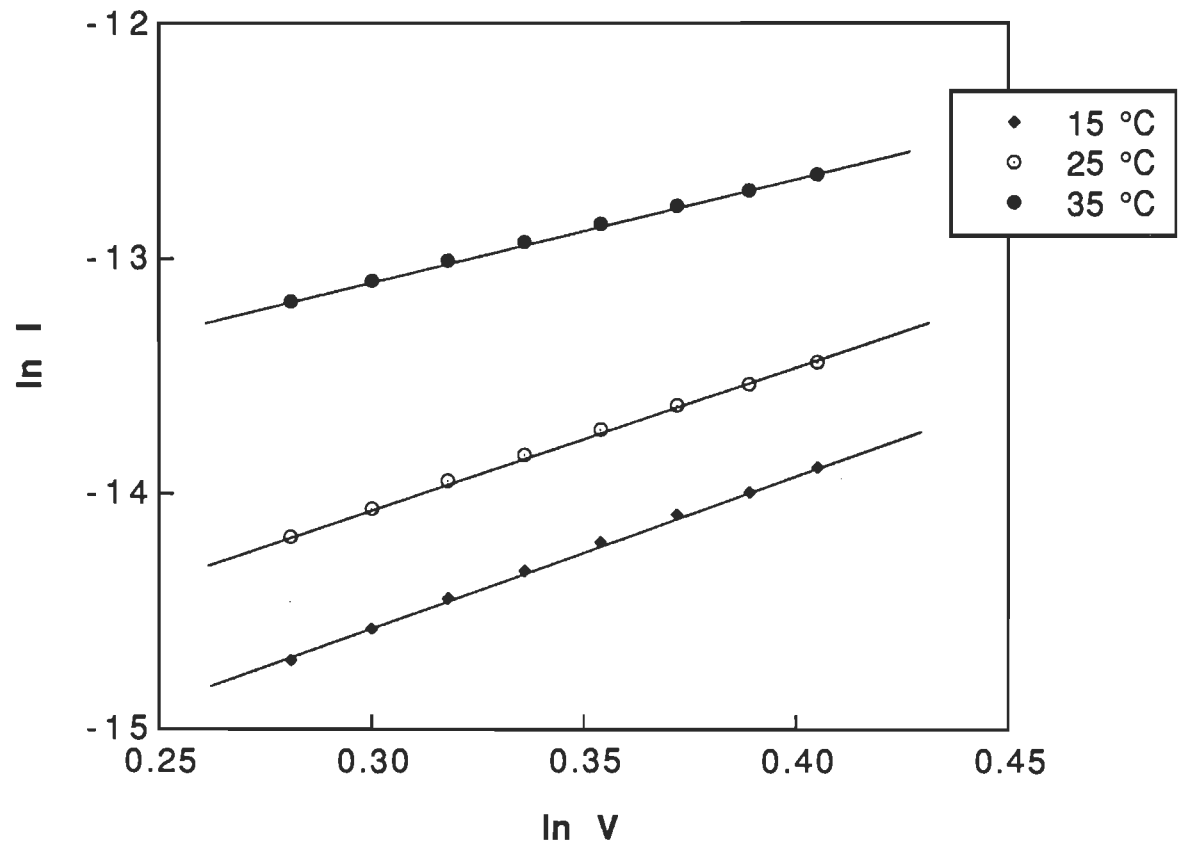


Figure 60: Représentation de I en fonction de V dans une échelle logarithmique pour les tensions élevées et pour différentes températures.

Nous constatons que les valeurs de la densité totale des pièges augmentent en fonction de la température. Lorsqu'on chauffe la cellule photovoltaïque, on facilite la diffusion de l'oxygène dans le film de Chl *a* qui contribue à son tour à la formation de pièges, donc à une augmentation de la densité de pièges. On obtient une température caractéristique T_c qui varie en fonction de la température. La préparation de nos films de Chl *a* se fait à température ambiante à laquelle T_c doit avoir une valeur proche de 300 K. D'après les valeurs données au tableau 7, T_c dépend de la température et admet des valeurs nettement plus importantes que 300 K comme nous l'avons signalé dans la section b_ (page 119), ce qui n'a pas de sens physique dans notre cas. La caractérisation de la densité de pièges par une distribution exponentielle n'est donc pas valide. Par contre, pour une distribution gaussienne de pièges, le courant possède la même expression que pour le cas d'une distribution exponentielle avec des paramètres différents (chapitre II, page 59). Ce courant en fonction de la tension s'exprime par la relation [43] de la forme:

$$I \propto V^n$$

On trouve une valeur σ_t qui varie autour de 0.16 eV.

Pour vérifier la validité de cette hypothèse, on doit faire appel à la technique du courant stimulé thermiquement en fonction de la tension appliquée. Cette technique permet en outre de distinguer les deux distributions exponentielle et gaussienne.

2. Caractéristique I-T en fonction de la tension

La représentation de $\ln I$ en fonction de $1/T$ pour différentes tensions est portée à la figure 61. Les courbes présentent une relation linéaire qui est commune à une distribution discrète de niveaux de pièges et une distribution exponentielle de pièges lorsque la température T est égale à T_c (chapitre II, page 55). Les pentes de ces droites varient entre -3200 et -3700. Si on considère que la variation de ces pentes est significative et que $T_c=300$ K, on se ramène au cas d'une distribution exponentielle avec $l=1$ et $n=2$. On détermine de la pente une densité de pièges N_t de l'ordre de $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, de l'ordonnée à l'origine on détermine une densité d'états N_v de l'ordre de $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$. Ces valeurs de N_t et N_v sont du même ordre de grandeur que celles déterminées pour les matériaux organiques [61],[67]. Par contre, si on considère que la pente est constante et qu'elle varie autour d'une valeur moyenne de -3600, on se ramène au cas d'une distribution discrète de pièges. On obtient de la pente la

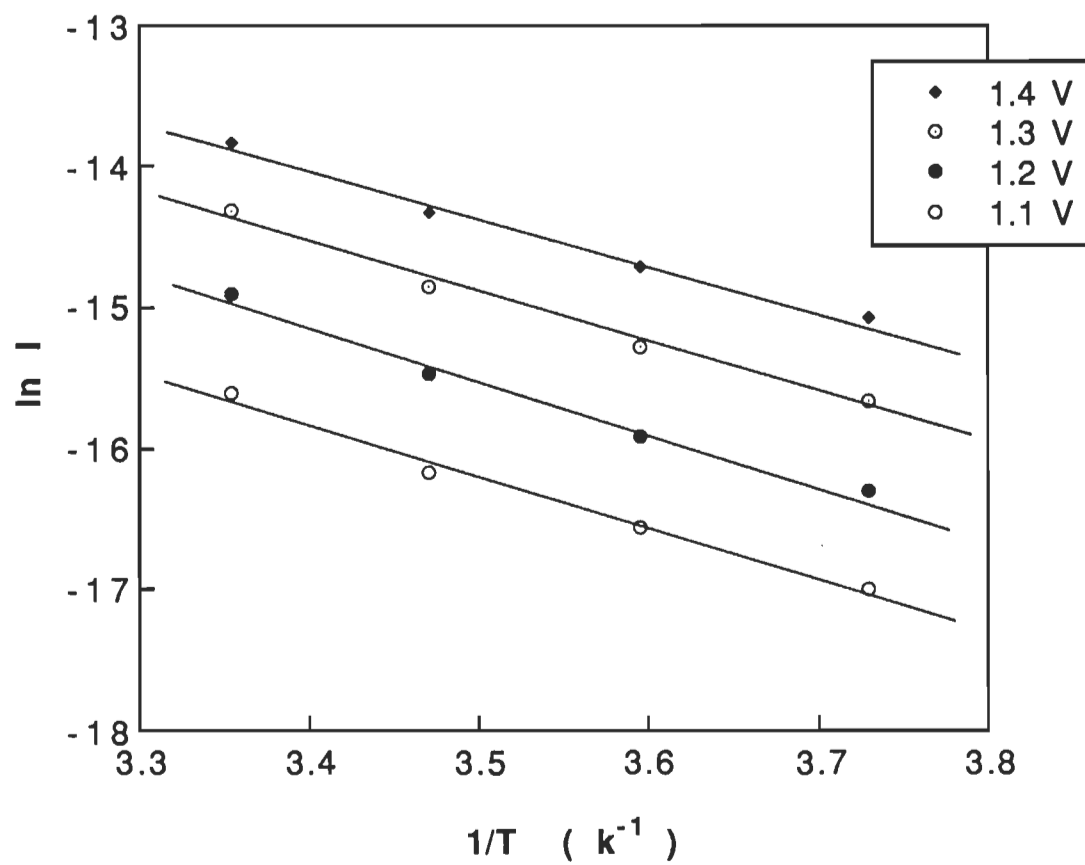


Figure 61: Représentation de I en fonction de $1/T$ en échelle semi-logarithmique pour différentes tensions.

valeur du niveau d'énergie de pièges qui est de l'ordre de 0.32 eV, et de l'ordonnée à l'origine une densité de pièges N_t de l'ordre de $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$. La valeur du niveau d'énergie semble être en accord avec celle de l'ordre de 0.37 eV déterminée par Corker et Lundström [8] ainsi que celle déterminée par Boussaâd [81] qui est de l'ordre de 0.4 eV.

Suite à l'analyse des caractéristiques I-V et I-T dans la région des tensions élevées, nous concluons que le mécanisme de conduction est régi par une conduction limitée par une charge d'espace mais sans que l'on puisse toutefois caractériser la distribution de pièges. Une étude plus détaillée en fonction de la température pourrait concrétiser la nature de la distribution de pièges dans nos films de Chl *a*.

CONCLUSION

L'étude de la réponse électrique en fonction de la tension appliquée (courbe I-V) dans le cas des matériaux organiques ou inorganiques permet de dégager un grand nombre d'informations en particulier celles de nous renseigner sur les mécanismes de conduction qui peuvent être mis en jeu.

En effet, la caractéristique I-V à l'obscurité et à température ambiante des cellules de type Al/Chl a/Ag est décrite par l'équation de Shockley modifiée pour laquelle la cellule photovoltaïque est représentée par le modèle de la barrière de Schottky (émission thermoélectronique) combiné à la résistance série (R_s) et la résistance de shunt (R_{sh}). La résistance série qui représente la somme des résistances du volume et de contacts, et la résistance shunt traduisent respectivement la chute de tension aux bornes de la jonction Al/Chl a et les courants de fuite à travers la jonction. En tenant compte de l'existence de la couche d'oxyde Al_2O_3 à l'interface Al/Chl a, la structure devient similaire à celle du métal/isolant/semi-conducteur/métal. Les deux paramètres R_s et R_{sh} affectent énormément la forme de la caractéristique I-V. Afin de mener à bien cette étude, nous avons mis au point une méthode graphique qui permet de déterminer les valeurs des paramètres électriques tels que le facteur d'idéalité n , le courant de saturation

I_{sat} et les résistances R_s et R_{sh} . L'analyse de la réponse électrique en terme de mécanismes de conduction nécessite la suppression des effets de R_s et de R_{sh} qui peuvent masquer le et/ou les mécanismes de conduction en compétition avec le modèle de Shockley. Par ailleurs, on obtient trois différentes réponses électriques dans l'intervalle de tension appliquée {0 - 2 V}.

Entre 0.5 et 1 V, le courant suit l'équation de Shockley modifiée et la suppression des effets de R_s et R_{sh} permet d'obtenir la droite caractéristique à ce modèle dans une représentation $\ln I_d$ en fonction de $y = V - IR_s$ (figure 31, page 94). Pour les tensions élevées, 1 - 2 V, le mécanisme de conduction qui régit la réponse électrique suit l'équation du courant limité par une charge d'espace en présence d'une distribution de pièges. La variation du courant en fonction de la tension, dans une représentation logarithmique, est commune à une distribution exponentielle ou gaussienne. Pour la première distribution, on obtient une valeur de T_c (température caractéristique de la distribution exponentielle) qui varie entre 800 et 1200°C. Ces valeurs de T_c sont en accord avec celles déterminées à partir des mesures de capacité sur des cellules à base de Chl *a* [71], mais ne représentent pas une réalité physique puisque la préparation de nos films se fait à la température ambiante. L'utilisation de la deuxième distribution donne une valeur de l'écart σ_t de l'ordre de 0.1 eV qui est en accord avec celle déterminée pour l'anthracène [72]. La densité de pièges déterminée pour les deux distributions est de l'ordre de $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$. Cette densité est du même ordre de grandeur que celle

rapportée pour les matériaux organiques tels que H_2Pc [61], $x-H_2Pc$ [69] et mérocyanine [70].

Pour les faibles tensions, le courant en fonction de la tension est dominé par le mécanisme de conduction par effet Schottky à travers la barrière Al/Al_2O_3 . La valeur de cette barrière est de l'ordre de 1.18 eV qui s'avère en bon accord avec celle déterminée par Fan et Faulkner [61] pour des cellules de type $Al/ZnPc/Au$, mais plus grande que celle rapportée par Antula [64] pour des systèmes Al/Al_2O_3 . La différence est probablement due à l'existence de la tension à l'obscurité qui varie entre 0.3 et 0.7 V.

Nous avons entrepris une étude comparative des cellules de type $Al/Chl\ a/Ag$ avec celles de type $CdS/Chl\ a/Ag$ afin de mettre en évidence l'effet de la couche d'oxyde sur les mécanismes de conduction. Il s'est avéré que cette couche conditionne le mécanisme de conduction dans la région des faibles tensions. Ce mécanisme dépend de l'électrode ce qui confirme donc la validité de l'effet Schottky.

Les cellules de types $Al/Chl\ a/Ag$ génèrent un signal à l'obscurité sans aucune polarisation extérieure. Nous avons étudié le courant à l'obscurité I_{obs} en fonction du temps. Cette étude nous a permis de conclure que la densité de pièges est due à l'existence de la couche d'oxyde à l'interface Al/Al_2O_3 et au film de $Chl\ a$. Cependant, l'origine de la formation de la densité de pièges ne peut être précisée,

elle peut provenir d'une part, des réactions chimiques qui peuvent avoir lieu lors de la formation de l'oxyde ou de l'hydroxyde d'aluminium et d'autre part, de l'interaction entre l'oxygène atmosphérique et le film de chlorophylle *a*.

Nous avons montré que l'étude de la caractéristique I-V en présence de lumière permet d'obtenir les paramètres photovoltaïques tels que le facteur de remplissage et l'efficacité de conversion énergétique. Cette efficacité qui est de l'ordre de 0.1% est inférieure à celle déterminée pour des cellules de type CdS/Chl *a*/Ag, soit 0.2% [16]. On peut donc conclure que la couche d'oxyde d'aluminium affecte principalement les performances de la cellule photovoltaïque. En présence de lumière, on a constaté que le mécanisme de conduction a changé et que ce changement est dû probablement à la variation de la barrière d'énergie à l'interface Al/Al₂O₃ /Chl *a*.

Dans une dernière partie, nous avons étudié la réponse électrique en fonction de la température afin de confirmer la validité des mécanismes de conduction mis en jeu dans les cellules de type Al/Al₂O₃ /Chl *a*/Ag. Lors de l'analyse de la caractéristique I-V en fonction de la température, nous avons montré que le mécanisme de conduction par effet Schottky est vérifié uniquement pour les températures supérieures à 10 ou 20°C selon la cellule. En étudiant la caractéristique I-T dans l'intervalle des faibles tensions, nous avons obtenu une variation non linéaire qui présente une transition autour des températures 10 ou 20°C selon la cellule. Cette transition est

probablement due à un changement de structure qui se produit dans le film de Chl *a* pour les températures inférieures à 0°C (figure 55, page 159). Par ailleurs, l'évolution du courant d'obscurité en fonction du temps montre pour des températures inférieures à 0°C que ce courant présente une variation différente que celle obtenue pour des températures supérieures à 0°C. Cela prouve que le film de Chl *a* a subi un réarrangement dans sa structure. Pour confirmer cette hypothèse, une mesure de calorimétrie différentielle à balayage serait nécessaire. Concernant le mécanisme de conduction limité par une charge d'espace obtenue dans la région des tensions élevées, l'étude du courant en fonction de la température a confirmé la présence d'une distribution de pièges qui peut être soit exponentielle soit gaussienne. Afin de préciser laquelle des distributions est appropriée, l'utilisation de la méthode du courant stimulé thermiquement serait nécessaire.

En résumé, nous avons montré que les cellules à base de films de Chl *a* électrodéposée ne présentent pas de stabilité électrique à cause de l'existence de la couche d'oxyde et de l'influence de l'air ambiant sur le film de Chl *a*. L'utilisation d'une électrode de CdS a montré de meilleures performances pour ces cellules et ne présente pas de couche isolante. Il reste donc à réduire l'influence de l'air ambiant sur le film de Chl *a*, nous suggérons à cet égard la conception de film à base de support isolant qui constituerait une matrice dans laquelle les micro-cristaux de Chl *a* seraient répartis d'une façon homogène. Cette conception permettrait de préserver la Chl *a* de l'influence de

l'air ambiant et de suivre l'évolution des propriétés électriques de l'échantillon en fonction de la concentration de la Chl *a*.

REFERENCES

- 1 Govindjee. Bioenergetics of Photosynthesis. New York: Academic Press, 1975, Chapitre 1.
- 2 Fendler, J.H. Monolayers and organized multilayer assemblies. Membrane Mimetic Chemistry. John Willey & Sons, 1982, 78-99.
- 3 Tang, C.W. & Albrecht, A.C. The electrodeposition of films of chlorophyll-a microcrystals and their spectroscopic properties, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1974, 25, 56-62.
- 4 Nelson, R.C. Some photoelectric properties of chlorophyll, J. Chem. Phys., 1957, 27, 864-867.
- 5 Terenin, A., Putzeiko, E. & Akimov, I. Energy transfer in systems of connected organic molecules, Discuss. Faraday Soc., 1959, 27, 83-93.
- 6 Rosenberg, B. & Camiscoli, J.F. Photo and semiconduction in crystalline chlorophylls a and b, J. Chem. Phys., 1961, 35, 982-991.

- 7 Tang, C.W. & Albrecht, A.C. Chlorophyll-a photovoltaic cells, Nature, 1975, 254, 507-509.
- 8 Corker, G.A. & Lundström, I. Trapped-electron doping of photovoltaic sandwich cells containing microcrystalline chlorophyll a, J. Appl. Phys., 1978, 49, 686-700.
- 9 Dodelet, J.P., Le Brech, J. & Leblanc, R.M. Photovoltaic efficiencies of microcrystalline and anhydrous chlorophyll a, Photochem. Photobiol., 1979, 29, 1135-1145.
- 10 Jones, R., Tredgold, R.H. & O'Mullane, J.E. Photoconductivity and photovoltaic effects in Langmuir-Blodgett films of chlorophyll a, Photochem. Photobiol., 1980, 32, 223-232.
- 11 Dodelet, J.P., Lawrence, M.F., Ringuet, M. & Leblanc, R.M. Electron transfer from chlorophyll a to quinone in mono and multilayer arrays, Photochem. Photobiol., 1981, 33, 713-720.
- 12 Lawrence, M.F., Dodelet, J.P. & Ringuet, M. Photovoltaic effect of chlorophyll a-quinone systems multilayer arrays, Photochem. Photobiol., 1981, 34, 393-401.
- 13 Parent, L. Etude des propriétés d'absorption, de fluorescence et de photoconductivité d'assemblages de films mono-moléculaires

constitués de chlorophylle a et phéophytine a, Mémoire de maîtrise (Energie), Université du Québec , 1983.

- 14 Diarra, A. Etude des cellules photovoltaïques à base de chlorophylle a et de cathaxanthine., Thèse de Doctorat (Biophysique), Université du Québec à Trois-Rivières, 1988.

- 15 Lawrence, M.F., Dodelet, J.P. & Dao, L.H. Improvement of Al/Al₂O₃/multilayer array of chlorophyll a/Ag photovoltaic cell characteristics by treatment of the aluminum electrode, J. Phys.Chem., 1984, 88, 950-955.

- 16 Ségui, J., Hotchandani, S., Baddou, D. & Leblanc, R.M. Photoelectric properties of ITO/CdS/Chlorophyll a/Ag heterojunction solar cells, J. Phys. Chem., 1991, 95, 8807-8812.

- 17 Morel, D.L., Stogryn, E.L., Ghosh, A.K., Feng, T., Purwin, P.E., Shaw, R.F., Fishman, C., Bird, G.R. & Piechowski, A.P. Organic photovoltaic cells. Correlation between cell performance and molecular structure, J. Phys. Chem., 1984, 88, 923-933.

- 18 Stanbery, B.J., Gouterman, M. & Burgess, R.M. Porphyrin thin film cells in ultra-high vacuum: The requirement of water and oxygen for photovoltaic response, J. Phys.Chem., 1985, 89, 4950-4956.

- 19 Sze, S.M. Physics of semiconductors devices, New York: John Wiley. & Sons, 1969, 100, 364, 643.
- 20 Gutmann, F. & Lyons, L.E. Organic Semiconductors, New York: John Wiley & Sons, 1967, Chapitre 8, 514.
- 21 Kao.K.C. & Hwang, W. Electrical Transport in Solids, Oxford: Pergamon , 1981.
- 22 Ballschmiter, K. & Katz, J.J. Chlorophyll-chlorophyll and chlorophyll-water interaction in the solid state, Biochem. Biophys. Acta, 1972, 256, 307-327.
- 23 Fong, F.K. Molecular basis of the photosynthetic primary process, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1974, 71, 3692-3695.
- 24 Fong, F.K. & Koester, V.J. Bonding interactions in anhydrous and hydrated chlorophyll a, J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 6888-6890.
- 25 Simpson , W.H. & Reucroft, P.J. Quantum-mechanical tunneling in thin films of chlorophyll a, Thin Solid Films, 1970, 6, 167-174.
- 26 Janzen,A.F. & Bolton, J.R. Photochemical electron transfer in monolayer assemblies. 2. Photoelectric behavior in chlorophyll a/acceptor systems, J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 6342-6348.

- 27 Norde, H. A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance, J. Appl. Phys., 1979, 50, 5052-5053.
- 28 Cibils, M.R. & Buitrago, R.H. Forward I-V plot for nonideal Schottky diodes with high series resistance, J. Appl. Phys., 1985, 50, 5052-5053.
- 29 Manificier, J.-C., Brortryb, N. & Charles, J.P. Schottky diode: Comments concerning the diode parameters determination from the forward I-V plot, J. Appl. Phys., 1988, 64, 2502-2504.
- 30 Laplace, D. & Youm, I. Modélisation d'une cellule photovoltaïque II: Détermination des paramètres à partir de la caractéristique courant-tension à l'obscurité, Solar Cells, 1985, 179-186.
- 31 Bicerano, J. & Aldler, D. The theory of the structures of non-crystalline solids, Pure Appl. Chem., 1987, 59, 102-144.
- 32 Rhoderick, E.H. Monographs in electrical and electronic engineering. Metal semiconductor contacts, Oxford Clarendon: Hammond, P. & Walsh, D. (Editors), 1980, 77-104.
- 33 Fahrenbruch, A.L. & Bube, R.H. Fundamental of Solar Cells, Photovoltaic Solar Energy Conversion, New York: Academic Press, 1983, 13, 124, 125.

- 34 Loutfy, R.O., Sharp, J.H., Hsiao, C.K. & Ho, R. Phthalocyanine organic solar cells. Indium/x-metal free phthalocyanine, J Appl. Phys., 1981, 52, 5218-5230.
- 35 Pfister, G. & Scher, H. Dispersive (non-gaussian) transient transport in disordered solids, Advances in Physics, 1978, 27, 747-798.
- 36 Scher, H. & Montroll, E.W. Anomalous transit-time in amorphous solids, Phys. Rev. B, 1975, 12, 2455-77.
- 37 Mathieu, H. Physique des semiconducteurs et des composantes électroniques, Paris: Masson, 1987, 252.
- 38 Frenkel, J. On pre-break down phenomena in insulators and electronic semiconductors, Phys. Rev., 1938, 54, 647-648.
- 39 Duke, C.B. Tunneling in solids, New York: Academic press, 1969.
- 40 Lampert, M.A. & Peter, M. Current injection in solids, New York: Academic Press, 1970.
- 41 Simmons, J.G. Poole Frenkel effect and Schottky effect in metal-insulator-metal systems, Phys. Rev., 1967, 155, 657-660.

- 42 Yeargon, J.R. & Taylor, H.R. The Poole-Frenkel effect with compensation present, J. Appl. Phys., 1968, 39, 5600-5604.
- 43 Viger, C., Vautier, C. & Charles, D. Effets de champ en lumière pulsée dans les couches minces de sélénium amorphe, Thin Solid Films, 1974, 14, 221-230.
- 44 Mead, C.A. Electron transport mechanisms in thin insulating films, Phys. Rev., 1962, 128, 2088-2093.
- 45 Wolf, E.L. Principles of electron tunneling spectroscopy, New York: Oxford University Press, 1969, 22-23.
- 46 Franz, W. WKB methods in Tunneling phenomena in solids, New York: Burstein, E. & Lundqvist, S.(editors), Plenum Press, 1969, 13-18.
- 47 Lamb, D.R. Electrical conduction mechanisms in thin insulating films, London & Colchester: Spottiswoode, Ballantyne & Co. Ltd., 1967, 80-81, 51-57.
- 48 Bambidi, N.G., Georgobiani, A.N. & Todua, P.A. Au/Langmuir-Blodgett film/ZnSe tunnel injection light-emitting. in Molecular Electronics. Biosensors and Biocomputers, Hong, F.T.(editor), New York and London: Plenum Press, 1989, 39-51.

- 49 Kraus, J.D. & Keith, R.C. Electromagnetics, New York: McGraw Hill, 1973, 289-292.
- 50 Rose, A. Photoconduction. Modèles et problèmes annexes, Paris: Dunod, 1966, 76-89.
- 51 Gould, R.D. The interpretation of space charge-limited currents in semiconductors and insulators, J. Appl. Phys., 1988, 53, 3353-55.
- 52 Simmons, J.G. & Tam, M.C. Theory of isothermal currents and direct determination of trap parameters in semiconductors and insulators containing an arbitrary distribution of traps, Phys. Rev. B, 1973, 7, 3706-3713.
- 53 Munger, G., Lorrain, L., Gagné, G. & Leblanc, R.M. Adjustable speed and vibration-free hydraulic system for Langmuir-Blodgett films deposition, Rev. Sci. Instrum., 1987, 58, 285-288.
- 54 Baranski, A.S., Fawcett, W.R., McDonald, A.C. & Nobriga, R.M. The structural characterization of cadmium sulfide films grown by cathodic electrodeposition, J. Electrochem. Soc., 1981, 128, 963-968.
- 55 Baddou, J. Etudes photovoltaïques d'une pile solaire CdS/Chlorophylle a/ Ag, Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, 1988.

- 56 Kassi, H. Mécanismes de transport et de photogénération de porteurs de charge dans le semi-conducteur organique chlorophylle a, Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, 1989.
- 57 Khelifi, M., Mejatti, M., Berrehar, J. & Bouchriha, H. Effet photovoltaïque dans des couches minces de phtalocyanines, Revue Phys. Appl., 1985, 20, 511-521.
- 58 Bardwell, J.A. & Bolton, J.R. Monolayer studies of 5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-tritolyl-porphyrin-II. Photovoltaic study of multilayer sandwich cells, Photochem.Photobiol., 1984, 40, 319-327.
- 59 Gourdin A. & Boumharat, M. Méthodes Numériques Appliquées, France: Edité par Technique et Documentation, 1983, 332.
- 60 Werner, J.H. Schottky barrier and p-n junction J/V plots-small signal evaluation, Appl. Phys. A Solid and surfaces, 1988, 47, 291-300.
- 61 Fan, F.R. & Faulkner, L.R. Photovoltaic effects of metal free and zinc phthalocyanine.I. Dark electrical properties of rectifying cells, J. Chem. Phys., 1978, 69, 3334-3340.

- 62 Soole, J.B.D. & Ager, C.D. The slow-mode surface plasmon in planar metal-oxide-metal junctions, J. Appl. Phys., 1989, 65, 1133-1139.
- 63 Oueriagli, A., Kassi, H., Hotchandani, S. & Leblanc, R.M. Analysis of dark current-voltage characteristics of Al/chlorophyll a/Ag sandwich cells, J. Appl. Phys., 1992, 71, 5523-5530.
- 64 Antula, J., Schottky field emission through Al/Al₂O₃/Al structures, Phys. Lett., 1967, 25 A, 309-310.
- 65 Kassi, H., Hotchandani, S., Leblanc, R.M., Beadouni, N. & Dèry, M. Pulsed photoconductivity of chlorophyll a, S.P.I.E., 1991, 1436, 58-67.
- 66 Sussman, A. Space charge limited currents in copper phthalocyanine thin films, J. Appl. Phys., 1967, 38, 2738-2748.
- 67 Ghosh, A.K. & Feng, T. Rectification, space charge limited current, photovoltaic and photoconductive properties of Al/tetracene/Au sandwich cell, J. Appl. Phys., 1973, 44, 2781-2788
- 68 Diarra, A., Hotchandani, S., Kassi, H. & Leblanc, R.M. Capacitance characteristics of mixed monolayers of chlorophyll a and carotenoid canthaxanthin, Appl. Surf. Sci., 1991, 48/49, 567-571.

- 69 Loutfy, R.O., Sharp, J.H., Hsiao, C.K. & Ho, R. Phthalocyanine organic solar cells. Indium/x metal free phthalocyanine Schottky barrier, J. Appl. Phys., 1981, 52, 5218-5230.
- 70 Skotheim, T., Yang, J.M., Otvos, J. & Klein, M.P. Photovoltaic properties of Au-merocyanine-TiO₂ sandwich cell. I. Dark electrical properties and transient effects, J. Chem. Phys., 1982, 77, 6144-6150.
- 71 Diarra, A., Hotchandani, S., Max, J-J & Leblanc, R.M. Photovoltaic properties of mixed monolayers of chlorophyll a and carotenoid canthaxanthin, J. Chem. Soc. Farad. Trans., 1986, 2, 2217-2231.
- 72 Eiermann, R., Hofberger, W. & Bäessler, H. Localised valence states in forbidden gap of non-crystalline tetracene, J. Non-cryst. Solids, 1978, 28, 415-428.
- 73 Lyons, L.E. & Newman, O.M.G. Photovoltages in tetracene films, Aust. J. Chem., 1971, 24, 13-23.
- 74 Loutfy, R.O. & Sharp, J.H. Photovoltaic properties of metal-free phthalocyanines. I. Al/H₂Pc Schottky barriers solar cells, J. Chem. Phys., 1979, 71, 1211-1217.

- 75 Dodelet, J.P., Pommier, H-P. & Ringuet, M. Characteristics and behavior of electrodeposited surfactant phthalocyanine photovoltaic cells, J. Appl. Phys., 1982, 53, 4270-4277.
- 76 Nevin, W.A. & Chamberlain, G.A. Photovoltaic properties of iodine-doped magnesium tetraphenylporphyrin sandwich cells. Optimisation of doping and dark electrical properties, J. Appl. Phys., 1990, 68, 5247-5255.
- 77 Nevin, W.A. & Chamberlain, G.A. Dark and photovoltaic properties of doped tetraphenylporphyrin sandwich cells. Part 1: Doping effects and dark electrical properties, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1989, 85, 1729-1745.
- 78 Vink, T.J., Nuiwesteeg, J-BM. & Overshirzen, G. Tunneling through thin oxide interface layers in a-SiH Schottky diodes, J. Appl. Phys., 1992, 71, 4399-4404.
- 79 Gauvin, S. & Leblanc, R.M. Electron tunneling through a self-adsorbed monolayer of fatty acids on Al/AlO_x substrate, Thin Solid Films, 1992, 210/211, 508-511.
- 80 Belgacem, S., Amlouk, M. & Benaceur, R. Effet du rapport Cu/In sur la structure des couches minces de CuInS₂ airless spray. Application: Conversion photovoltaïque, Revue Phys. Appl., 1990, 25, 1213-1223.

- 81 Boussaâd, S. Effet de la température sur les propriétés électriques et photoélectriques des cellules Al/ Chlorophylle a/ Ag, Mémoire de maîtrise, université du Québec à Trois-Rivières, 1991.
- 82 Boussaâd, S, Hotchandani, S. & Leblanc, R.M. The effect of temperature on dark and photocurrent of Al/ Chlorophyll a/ Ag cells, J.Appl.Phys. (soumis pour publication).
- 83 Holwill, R., Owen, A.E. & Marvor, J. Dye sensitized charge injection into amorphous SiO₂ films, J. Non-cryst. Solids, 1980, 40, 49-59.